Conception, construction, experimentation et modelisation d'un banc d'essais grandeur nature de climatisation utilisant un fluide frigoporteur diphasique a base d'hydrates de tbab

Jérôme Douzet

Ecole Nationale Supérieure des Mines
SAINT-ETIENNE

NNT : 2011 EMSE 0616

THÈSE

présentée par

Jérôme DOUZET

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : GENIE DES PROCEDES

CONCEPTION, CONSTRUCTION, EXPERIMENTATION ET MODELISATION D'UN BANC D'ESSAIS GRANDEUR NATURE DE CLIMATISATION UTILISANT UN FLUIDE FRIGOPORTEUR DIPHASIQUE A BASE D'HYDRATES DE TBAB

Date de soutenance à Saint-Étienne: le 26 juillet 2011

Membres du jury

Rapporteurs :	**Denis CLODIC**	Directeur de Recherche, École Nationale Supérieure des Mines, Paris (Président du jury)
	Ryo OHMURA	Associate Professor, Keio University, Yokohama-Japan
Examinateurs :	**Didier DALMAZZONE**	Enseignant-Chercheur, ENSTA ParisTech, Paris
Invité :	**Alain COMPINGT**	Directeur R&D et Qualité, Heatcraft Worlwide Refrigeration, Genas
Directeur de thèse :	**Jean-Michel HERRI**	Professeur, École Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne

Spécialités doctorales :	**Responsables :**
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX	J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
MECANIQUE ET INGENIERIE	A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
GENIE DES PROCEDES	G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
SCIENCES DE LA TERRE	B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT	J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
MATHEMATIQUES APPLIQUEES	E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
INFORMATIQUE	O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
IMAGE, VISION, SIGNAL	JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
GENIE INDUSTRIEL	P. BURLAT Professeur – Centre G2I
MICROELECTRONIQUE	Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSE	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1ère classe
PR 2	Professeur 2ème classe
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

Dernière mise à jour le : 13 septembre 2010

Remerciements

Lorsque je suis arrivé pour la première fois à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne c'était pour m'inscrire un an en Master Recherche. Mes premiers remerciements s'adressent donc aux deux premières personnes que j'ai rencontré dans le centre SPIN : Gérard Thomas et Michèle Pijolat qui m'ont accepté dans le laboratoire et accordé leur confiance.

Je me souviens aussi de ma première rencontre avec celui qui allait devenir mon directeur de thèse et ami : Jean-Michel Herri. Moi qui n'avais jamais entendu parler d'hydrates j'étais loin de me douter jusqu'où ces petits cristaux allaient me mener. Merci donc également à Jean-Michel pour sa confiance et son soutien tout au long de ces travaux.

Une thèse c'est aussi une équipe, et pour construire ce prototype j'avais une « garde rapprochée ». Merci à Alain Lallemand et Fabien Chauvy. Sans leurs compétences, leur implication et leur pugnacité ce projet n'aurait pu être mené à bien. Merci aussi à eux pour leur sympathie qui a rendu ces travaux toujours agréables à mener, même lorsqu'il s'agissait de « tirer » des dizaines de mètres de câbles électriques ou de démonter un générateur d'hydrates de 200 litres…

La partie modélisation de ces travaux n'aurait pu être réalisée sans l'aide de Denis Flick de l'Ecole AgroParisTech. Celui-ci m'a toujours accordé son écoute et ses explications. Je suis très admiratif de ses compétences et de sa patience.

Merci à Didier Dalmazzone de l'ENSTA ParisTech de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour effectuer des mesures en bénéficiant de son expertise et de ses conseils personnels.

J'ai également été reçu par Denis Clodic de L'Ecole des Mines ParisTech et qui m'a lui aussi accordé de son temps et permis de combler certaines de mes lacunes.

Cette thèse était aussi une occasion de voyager : Merci à L'Univeristé de Keio du Japon et particulièrement à Ryo Ohmura pour son accueil, sa gentillesse et pour m'avoir mis en relation avec la société JFE.

Merci à Alain Compingt (HeatCraft) et Francois Pellet (Lennox) pour leurs soutiens matériel, technique et humain. J'adresse là aussi mes plus vifs remerciements à leurs équipes, plus particulièrement à Gérard Blain, Patrice Serre et Michel Petit pour leur aide et leur sympathie.

Mes remerciements vont aussi à la région Rhône-Alpes qui a financé cette thèse dans le cadre du Cluster Energie.

Cette thèse a été effectuée dans le centre SPIN de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne dirigé par Christophe Pijolat. Merci à lui pour sa confiance ainsi qu'à tous les membres du personnel. Ces travaux ont été effectués dans une ambiance toujours agréable. J'adresse un clin d'œil et mes remerciements à Yamina Ouabbas, Andrée-Aimée Toucas, Frédéric Bard, Albert Boyer, Richard Drogo, Maxime Minot et Marc Rouvière pour leur aide et les bons moments passés. Deux personnes ont partagé mon bureau durant presque la totalité de ma thèse : Amina Benaïssa et Amara Fezoua. Merci à eux aussi pour les bons moments passés. Merci de manière générale à toute « l'équipe hydrates » : Ana Cameirao, Aurélie Galfré, Pedro Brantuas, Matthias Kwatersky, Le Ba Hung, Le Quang Duyen. Merci aussi au

personnel de l'atelier d'usinage et des services généraux de l'école. Ils ont tous participé à la construction du prototype.

Dans la dernière ligne droite merci à Mathilde Rieu pour m'avoir relu et à Eric Serris pour ses conseils.

Un dernier clin d'œil à ceux qui m'ont donnés l'envie de faire de la recherche : l'équipe du bois du LaBoMaP de l'ENSAM ParisTech de Cluny.

Enfin merci à mes amis et à ma famille qui m'a toujours soutenu.

A Philippe Candeloro qui aurait déclaré : *« De la glace moins froide ? Génial ! Les patineuses pourront concourir en bikini !!! »**

* Bien que la source de cette citation ne soit pas vérifiée, elle demeure tout à fait crédible et témoigne d'un certain pragmatisme tout à fait intéressant…

Résumé

Depuis plusieurs années de nouveaux procédés industriels destinés à la réfrigération et à la climatisation sont étudiés et mis sur le marché. Parmi ceux qui commencent à connaître des débouchés commerciaux on compte les systèmes utilisant des fluides frigoporteurs diphasiques solide/liquide. Ces dispositifs offrent en effet les avantages de réduire l'utilisation des fluides frigorigènes de plus en plus réglementée et de pouvoir lisser la production de froid sur 24 heures grâce à la possibilité de stocker ces fluides diphasiques. Le domaine de la réfrigération connaît au niveau européen, grâce à plusieurs industriels, un premier essor de l'utilisation de « coulis » ou « sorbet » de glace. La climatisation industrielle ou collective représente également un enjeu énergétique majeur tant du point de vue de la consommation énergétique instantanée qu'elle nécessite que du point de vue des "pics" qu'elle génère à certaine périodes de la journée.

Dans ce domaine et sur le continent asiatique (particulièrement au Japon), l'utilisation de sorbets est également en phase d'expansion. Dans ce cas, les sorbets utilisés sont des « coulis d'hydrates » qui présentent l'intérêt de cristalliser à des températures positives plus adaptées à la climatisation que celles des « coulis de glace ».

Ces travaux de thèse ont donc consisté à adapter une technologie de réfrigération disponible sur le marché européen au domaine de la climatisation. Le fluide utilisé est une solution de TBAB (Bromure de Tetra-ButylAmmonium) qui est une solution aqueuse dont la température de cristallisation à pression atmosphérique peut être ajustée entre environ 6 et 12°C. Le dispositif expérimental conçu et construit est donc un prototype industriel de taille réelle capable de climatiser 4 pièces. A la fois démonstrateur industriel et banc d'essais instrumenté, il est destiné à mener à bien des séances d'essais afin de démontrer la faisabilité du procédé, de diagnostiquer des améliorations et de prévoir de nouvelles évolutions. Parallèlement aux travaux de construction et aux séances d'essais, des mesures complémentaires concernant certaines caractéristiques thermo-physiques des sorbets d'hydrates de TBAB ont été menées en laboratoire. Enfin, un outil de modélisation a également été développé afin de rattacher les expériences à des phénomènes thermo-physiques théoriques. Cette modélisation a pour but d'être un outil prédicatif à la conception de nouvelles installations et au développement du prototype.

Abstract

For some years, new industrial processes have been developed and marketed in the refrigeration and air conditioning fields. Among systems which begin to have good business opportunities some are using two-phase secondary refrigerants solid / liquid. This kind of technology offers the advantages of reducing the use of classical refrigerants which are regulated and can smooth the production of cold over 24 hours with its ability to store the slurry. At the European level, thanks to the efforts of several manufacturers, the refrigeration field is developing fast with respect to the use of ice slurries. Moreover the industrial or district air conditioning field is a major energetic issue in terms of the immediate energy it requires as well as in terms of "peaks" generated during certain periods of the day.

In this field, especially in Japan, the use of “PCM” (Phase Change Material) is additionally developing. In this technological segment, the PCM used are hydrate slurries. This solution has the advantage of crystallizing at positive temperatures which is more suited for the air conditioning than ice slurries.

This research work deals with the adaption of a refrigeration technology available on the European market to the field of air conditioning. The fluid used is an aqueous solution of TBAB (Tetra-Butylammonium Bromide) with a crystallization temperature at atmospheric pressure which can be adjusted to a temperature between 6 and 12°C. The experimental device designed and installed is a real size prototype able to cool 4 rooms. Both the industrial demonstrator as well as instrumented test bench allowed us to carry out practice sessions which demonstrated the feasibility of the process. It also allowed us to design improvements and new developments. In parallel to the construction and the experiments, additional measurements concerning some thermo-physical characteristics of TBAB hydrate slurries were conducted in specialised laboratory. Finally, a modelling tool was also developed in order to relate our experiments with theoretical thermo-physical phenomena. This numerical model is intended to be a predicative tool for the design of new installations and for the development of the prototype.

Nomenclature

Lettres latines :		
A	Surface d'une plaque du générateur d'hydrates	m^2
C	Couple	N.m
Cp	Capacité thermique massique	$J.k^{-1}.kg^{-1}$
d	Diamètre des particules d'hydrates	m
D	Cœfficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
Indices utilisés :		
$D_{eq.hydr.}$	*Cœfficient de diffusion équivalent des hydrates dans le sorbet*	$m^2.s^{-1}$
$D_{eq.soluté}$	*Cœfficient de diffusion équivalent du soluté dans la solution*	$m^2.s^{-1}$
E	Energie	J
e	Epaisseur de la couche d'hydrates sur une plaque du générateur	m
g	Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
H	Enthalpie massique	$J.kg^{-1}$
h	Coefficient d'échange de chaleur (isolation de la cuve)	$W.m^{-2}.K^{-1}$
HF	Flux de chaleur	W
I	Intensité électrique	A
IR	Indice de réfraction	
L	Chaleur Latente de fusion	$J.kg^{-1}$
m	Masse	kg
M	Masse molaire	$kg.mol^{-1}$
N	Nombre d'hydratation	-
Nb	Nombre de plaques réfrigérées du générateur	-
n	Nombre d'hydrates par unité de volume	-
P	Puissance	W
p	Périmètre intérieur de la cuve	m
r	Rayon intérieur d'une plaque du générateur	m
Q	Débit massique	$kg.s^{-1}$
S	Section de la cuve	m^2
T	Température	K
Indices utilisés :		
T_c	*Température de cristallisation*	K
T_p	*Température des plaques réfrigérées du générateur*	K
T_{sat}	*Température de saturation à une fraction massique en TBAB donnée*	K
T_{ext}	*Température extérieure à la cuve de stockage*	K
t	Temps	s
U	Tension	V
v	Vitesse	$m.s^{-1}$
Indices utilisés :		
v_{set}	*Vitesse de décantation des hydrates*	$m.s^{-1}$
v_{srl}	*Vitesse de la solution résiduelle liquide dans la cuve*	$m.s^{-1}$
v_h	*Vitesse des hydrates dans la cuve*	$m.s^{-1}$

$\dot{V}$	Débit volumique	$m^3.s^{-1}$
	Indices utilisés :	
$\dot{V}_{tot}$	*Débit volumique du sorbet dans la cuve*	$m^3.s^{-1}$
$\dot{V}_{util}$	*Débit volumique de la boucle d'utilisation*	$m^3.s^{-1}$
$\dot{V}_{gen}$	*Débit volumique de la boucle de génération*	$m^3.s^{-1}$
$\dot{V}_{douch}$	*Débit volumique de la boucle de douchage*	$m^3.s^{-1}$
x	Fraction massique	-
	Indices utilisés :	
x_h	*Fraction massique en hydrates d'un sorbet*	-
x_{he}	*Fraction massique en hydrates d'un sorbet à l'entrée du générateur*	-
x_{hs}	*Fraction massique en hydrates d'un sorbet à la sortie du générateur*	-
z	Hauteur dans la cuve	m

Lettres grecques :		
α	Fraction d'hydrates sortant du générateur	-
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement	s^{-1}
η	Viscosité dynamique	Pa.s
θ	Température	°C
λ	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
	Indices utilisés :	
λ_h	*Conductivité thermique des hydrates de TBAB*	$J.m^{-1}.s^{-1}.K^{-1}$
$\lambda_{eq.}$	*Conductivité thermique équivalente*	$J.m^{-1}.s^{-1}.K^{-1}$
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
	Indices utilisés :	
ρ_h	*Masse volumique des hydrates*	$kg.m^{-3}$
ρ_{srl}	*Masse volumique de la solution résiduelle liquide d'un sorbet*	$kg.m^{-3}$
τ	Contrainte de cisaillement	Pa
φ	Fraction volumique en hydrates	-
ϕ	Déphasage entre tension et courant	rad
ω	Fraction massique	-
	Indices utilisés :	
ω_n	*Fraction massique en TBAB dans un hydrate*	-
ω_i	*Fraction massique initiale en TBAB d'un sorbet entièrement fondu*	-
ω_{srl}	*Fraction massique en TBAB de la solution résiduelle liquide d'un sorbet*	-
Ω	Vitesse de rotation	$rad.s^{-1}$
Φ	Fraction molaire	-

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction

Le protocole de Kyoto au sujet des changements climatiques vise depuis 1997 à réduire l'utilisation et l'émission de gaz à effet de serre. En 1987 avait déjà été signé le protocole de Montréal qui avait pour but de réduire et même d'interdire l'utilisation de substances nuisibles à la couche d'ozone. Parmi ces substances qui détruisent la couche d'ozone, on trouve des réfrigérants classiquement utilisés dans le domaine du froid (réfrigération et climatisation) comme les CFC (Chlorofluocarbures) ou les HCFC (HydroChloroFluoroCarbures). Les plus récents et désormais couramment utilisés HFC (HydroFluoroCarbures) ne présentent pas de danger pour la couche d'ozone mais demeurent de puissants gaz à effet de serre.

Une des solutions pour réduire l'utilisation de ces fluides consiste à ne les utiliser que dans une boucle primaire classique mais de taille minimale afin de refroidir un fluide frigoporteur. Ce fluide frigoporteur peut être par exemple liquide (de l'eau) ou bien sous forme de « sorbets » ou « coulis » constitués de mélanges liquide/solide présentant l'avantage, par rapport à un simple liquide, d'une plus haute teneur énergétique. Les pertes énergétiques, par rapport à des systèmes à détente directe (une seule boucle), sont compensées par le fait que le fluide frigoporteur diphasique peut être stocké. Le lissage des consommations électriques sur 24 heures permet en effet d'étêter le pic de puissance à fournir en milieu de journée. Ceci a pour conséquence de diminuer la puissance de la boucle primaire installée et de faire bénéficier l'utilisateur de tarifs de l'électricité plus avantageux durant la nuit.

Depuis quelques années le secteur de la réfrigération a développé des procédés capables de produire ces sorbets ou « coulis de glace ». Le domaine de la climatisation exige quant à lui un fluide frigoporteur dont la température doit se situer entre 6 et 12°C pour des raisons de confort ce qui interdit l'utilisation de sorbets de glace.

Depuis plusieurs années, notre laboratoire étudie la formation des hydrates. Au départ liés à un problème pétrolier, ces hydrates ont révélé d'intéressantes perspectives dans le domaine du captage de certains gaz. D'autres hydrates, obtenus à pression atmosphérique à partir de solutions aqueuses se sont quant à eux imposés comme de bons candidats à une utilisation sous forme de « sorbets » frigoporteurs.

La voie des « sorbets » ou « coulis » a été choisie par notre laboratoire pour répondre à la diminution de l'utilisation des fluides frigorigènes à effet de serre. L'étude qui a précédé les travaux dont il est question dans ce manuscrit de thèse (DARBOURET, 2005) concernait la rhéologie et l'écoulement de ces sorbets d'hydrates à base d'ammonium quaternaire de TBAB (Bromure de Tetra-ButylAmmonium). Il a ainsi été décidé de procéder à la construction d'un prototype de taille réelle, capable de climatiser plusieurs pièces.

Les travaux qui vont être exposés dans ce mémoire de thèse concernent tout d'abord la conception, le montage et les premières expérimentations d'un prototype de climatisation. Ces travaux de recherche sont donc à placer dans un projet qui consistait également à apporter des compétences techniques à notre laboratoire afin de disposer d'un prototype de taille réelle. Ce prototype peut être considéré comme étant un démonstrateur industriel mais aussi un banc d'essais dont l'instrumentation mise en place est destinée à établir des diagnostiques de fonctionnements. Enfin, il s'agissait également de disposer d'une installation propice à l'innovation capable d'accueillir de nouveaux composants et de permettre la conception de nouvelles technologies.

La première partie de ce manuscrit va contextualiser le projet d'un point de vue industriel et résumer les propriétés d'un sorbet d'hydrates de TBAB tout en justifiant son choix.

La partie 2 concernera des mesures complémentaires effectuées dans le but de caractériser certaines propriétés thermo-physiques des sorbets d'hydrates de TBAB assez peu étudiées dans la littérature.

Dans la troisième partie, une présentation de la conception et du principe de fonctionnement du prototype va être détaillée, depuis le schéma de principe initial jusqu'aux méthodes d'alimentations électriques, en passant par le choix des composants technologiques, l'instrumentation et les moyens de traitement des données mis en place.

La partie 4 qui fera état des résultats expérimentaux concernera les observations et les mesures effectuées sur le prototype afin d'en tirer les enseignements. Cela permettra ensuite de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, de mettre en avant la nécessité de certaines modifications apportées durant ces travaux et de préconiser des améliorations et des aménagements futurs.

La cinquième partie concernera la modélisation d'une partie clé de notre installation : la cuve de stockage. Cette cuve constitue la partie centrale et l'originalité de la technologie mise en place. Le phénomène de décantation et les caractéristiques thermo-physiques du sorbet vont être pris en compte et intégrés dans un modèle destiné à caractériser son stockage. Ce modèle est destiné à être un outil d'optimisation du prototype et permettra de tester virtuellement de nouvelles configurations. Après avoir émis les hypothèses, les équations régissant les phénomènes mis en jeu dans la cuve seront exposées avant d'analyser les premiers résultats du modèle et d'effectuer les premiers comparatifs avec le banc d'essais.

Ce projet a été financé par la Région Rhône Alpes dans le cadre du Cluster Recherche Energies. Le travail a été effectué à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne au sein du centre de recherche SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels) dans le département GENERIC (Géochimie, ENvironnement, Ecoulement, Réacteurs Industriels et Cristallisation). Les sociétés HeatCraft Worldwide Refrigeration et Lennox Europe représentées respectivement par messieurs Alain Compingt et François Pellet nous ont apporté leurs soutiens matériels et techniques. Denis Flick, responsable de l'Unité Sciences Physiques pour l'Ingénieur de l'école AgroParisTech nous a accompagnés dans notre démarche de modélisation en nous faisant bénéficier des travaux qu'il avait déjà effectués avec la société HeatCraft. Enfin nous avons pu également bénéficier des appareillages de calorimétrie de l'Unité Chimie et Procédés de l'ENSTA ParisTech avec la collaboration de Didier Dalmazzone.

1 Etat de l'art

Cette première partie va permettre de mettre en avant les deux composantes de cette thèse : une orientation qui s'inspire des installations industrielles et une démarche qui aura pour soucis de rattacher la construction du prototype au domaine du génie des procédés à travers la caractérisation thermo-physique des sorbets d'hydrates.

1.1 Contexte industriel

Une seule société commercialise actuellement des systèmes de climatisations collectives utilisant des sorbets d'hydrates. Cet état des lieux du contexte industriel commencera donc par décrire leur procédé et leur implantation. Le domaine de la réfrigération étant précurseur et plus largement répandu dans l'utilisation de fluides frigoporteurs diphasiques, il sera ensuite fait un tour d'horizon de quelques procédés de génération de « sorbets de glace » afin de mettre en avant les technologies sur lesquelles peuvent s'appuyer facilement l'adaptation et la construction d'un prototype de climatisation.

1.1.1 Le procédé de climatisation collective de JFE Engineering Corporation

La société JFE Engineering Corporation est une des composantes du groupe japonais JFE Holding, Inc.
Le groupe est segmenté en 6 composantes reliées entre elle par un pôle de recherche et de développement :

- Steel Business (métallurgie)
- Engineering Business
- Urban Development Business
- LSI Business (Micro électronique)
- Recycling Business
- Environmental Solutions Business

Tandis que notre laboratoire s'est tourné depuis 2002 vers l'étude des sorbets d'hydrates de TBAB destinés à être appliqués à la climatisation (DARBOURET, 2005), depuis 2004, JFE Engineering, en collaboration avec le NEDO (Organisation pour le Développement de Nouvelles Energies et technologie, Japon) ont non seulement mis au point un nouveau procédé de climatisation, mais sont également passés à sa phase de commercialisation. Une dizaine d'installations ont été construites à ce jour. Toutes utilisent des sorbets d'hydrates de TBAB comme fluide frigoporteur (cf. Tableau 1).

Project	Place	Capacity	Tank	Completion
Office building	Yokohama	600kW	350m³	2005
R&D center	Kurashiki	700kW	90m³	2007
Office building	U.S.A.	300kW	200m³	2007
Underground shopping mall	Kawasaki	1,800kW	700m³	2008
Office building	Fukuoka	700kW	570m³	2009
Factory	Okayama	1,100kW	180m³	2009
Large shopping mall	Yokohama	2,100kW	100m³	2010
Office building	Thailand	700kW	375m³	2011 In progress

Tableau 1 Les installations de climatisation de la société JFE Engineering (MIZUKAMI, 2010)

JFE Engineering, le NEDO et la société NKK Corporation (Japon) ont déposé des brevets (TAKAO, 2001 & 2004) visant à protéger l'utilisation de leur technologie. Ces brevets balaient un large éventail de possibilités. En effet, toutes les installations énumérées dans le Tableau 1 ne semblent pas être construites sur le même schéma. Il semblerait que deux voies soient suivies par cet industriel pour la mise en place de ses climatisations : la construction complète d'un système de climatisation ou la conversion de systèmes de climatisation à circulation d'eau froide préexistants. Dans tout les cas, ces applications concernent des climatisations collectives de bâtiments.

Les atouts liés à cette technologie sont les même que ceux mis en avant par des procédés similaires appliqués au domaine de la réfrigération utilisant des fluides frigoporteurs diphasiques solide/liquide (cf. Partie 1.1.2) :

- Exploitation du phénomène de fusion permettant la réduction du débit (et/ou réduction de la section des tuyauteries des boucles)
- Possibilité d'accumulation d'énergie et de stockage du sorbet (pendant la nuit) permettant de réduire les coûts énergétiques et le dimensionnent de la boucle primaire

Chaque installation de JFE Engineering suit un schéma différent mais deux principales tendances se dessinent :

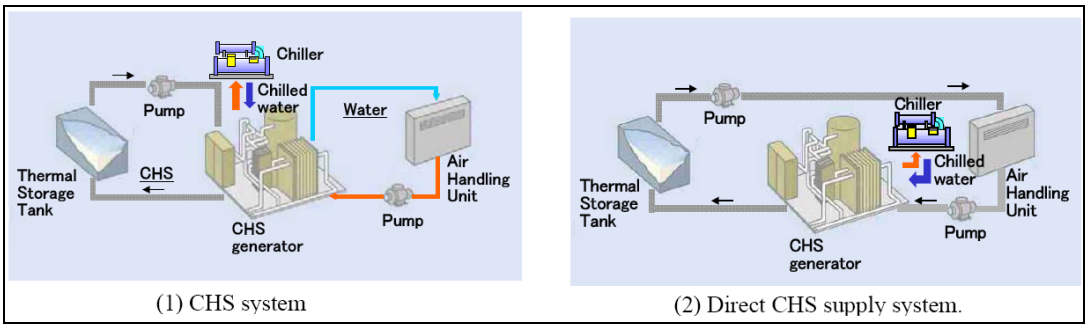


Figure 1 Les deux procédés schématiques utilisés par JFE Engineering (OGOSHI, 2010)

La partie centrale « CHS generator » (générateur de sorbet) procède à la cristallisation de la solution de TBAB contenue dans une cuve de stockage par un échange de chaleur avec de l'eau froide en provenance d'un « Chiller » (il s'agit d'un groupe de compression/condensation utilisant a priori un fluide primaire frigorigène suivant un cycle frigorifique « classique » de compression / condensation / détente / évaporation). Le sorbet

d'hydrates de TBAB est ensuite soit directement distribué dans les échangeurs de chaleur des pièces à climatiser, soit envoyé dans un échangeur de chaleur destiné à refroidir une eau qui sera distribuée dans les pièces.

Nous voyons à travers les deux schémas de la Figure 1 que la plupart des installations mises en place par JFE sont probablement des adaptations effectuées sur des systèmes de climatisation à eau froide préexistants. En effet, ces deux schémas proposent l'utilisation de 3 ou 4 fluides différents alors que notre proposition consistera à n'en utiliser que deux.
La technologie utilisée par JFE Engineering quant au générateur d'hydrates nous est inconnue. Dans la partie qui va suivre, un point sur les différents types de technologies de génération de sorbets disponibles à travers le domaine de la réfrigération va être fait.

1.1.2 La génération industrielle de sorbet dans le domaine de la réfrigération

Différents travaux de recherche ont engendré plusieurs types de technologies pour la production de sorbets de glace également appelés « slurry », « coulis » ou « glace liquide » (MEUNIER, 2007) en opposition à la « glace sèche » qui elle n'est pas destinée à être mise en circulation pour alimenter des échangeurs de chaleur (mais qui peut être utilisée, sous forme de « glace écaille » pour la conservation de denrées alimentaires). Le domaine de la réfrigération utilise donc des coulis de glace dont la température de cristallisation est généralement ajustée par un aditif (comme par exemple l'éthylène glycol) qui permet d'obtenir des sorbets à des températures négatives. Ces sorbets sont destinés à refroidir des chambres froides.

Il existe une grande variété de générateurs de glace, également appelés « cristalliseurs », « cristallisoirs » ou « sorbetières ». Tous ont en commun le fait d'être le lieu d'un échange de chaleur entre un fluide primaire « classique » (comme par exemple du R404A) et le coulis de glace. Généralement, les générateurs de glace constituent en effet l'évaporateur d'une boucle primaire. Parmi les technologies existantes et/ou en développement on trouve notamment :

- Les générateurs à surface raclée

Il s'agit de réacteurs à double enveloppe. Le fluide primaire subit son évaporation à l'intérieur de cette double enveloppe créant une surface froide à l'intérieur du réacteur. C'est au contact de cette surface que la glace se forme. De manière périodique, un racleur vient arracher cette glace afin de la mettre en circulation avec la solution résiduelle liquide. Ces générateurs sont généralement montés en ligne bouclée avec une cuve de stockage.

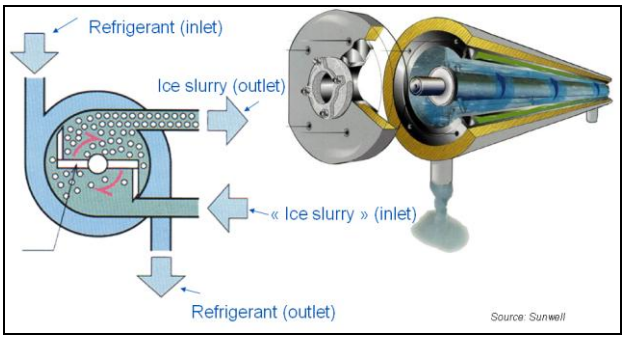


Figure 2 Générateur à surface raclée Sunwell (GIBERT, 2006)

La Figure 2 illustre un générateur de ce type fabriqué par Sunwell. La société Geneglace propose également ce type de générateur directement dérivé de ses générateurs de glace en écaille en remplaçant la fraise hélicoïdale par un couteau de raclage avec une vitesse de rotation beaucoup plus importante (VIDAL, 2006).

- Les générateurs à surface brossée

Il s'agit de la même technique que celle des générateurs à surface raclée. Les racleurs sont remplacés par des brosses qui auront pour but de soulever la glace formée sur les parois froides du générateur. Dans l'exemple suivant (générateur HeatCraft, Figure 3), la paroi froide ne se situe pas autour du générateur mais est en réalité constituée de plusieurs plaques séparant différents étages :

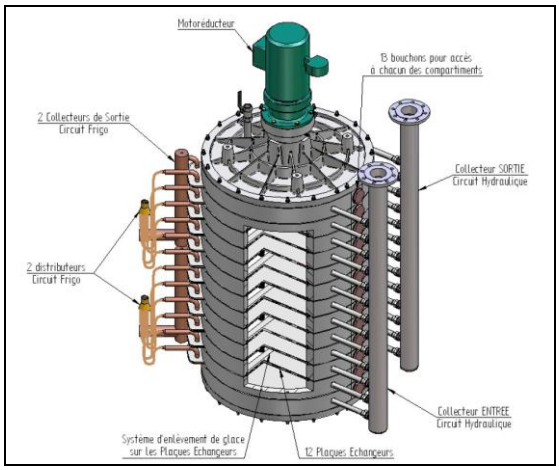


Figure 3 Générateur à surface brossée HeatCraft (COMPINGT, 2009)

- Les générateurs indirects à surfusion

Ce type de générateur exploite un phénomène récurrent dans le domaine de la cristallisation : la surfusion. Il s'agit d'un refroidissement en dessous de la température de cristallisation du fluide sans que celui-ci se cristallise. Cette surfusion est également effectuée dans un échangeur de chaleur qui est le lieu de l'évaporation du fluide primaire. La solution en surfusion est ensuite injectée dans la cuve de stockage. C'est un choc mécanique ou vibratoire ou bien l'introduction d'une petite quantité de glace qui permettra à la solution de se cristalliser partiellement pour regagner l'état d'équilibre thermodynamique et former un sorbet. C'est sur ce type de procédé que travaille la société Sorenco (MEUNIER, 2007). C'est aussi sur ce principe que fonctionne le prototype de l' « Institute of Refrigeration and Cryogenics » de l'univeristé Jiao Tong de Shanghai. Un article de ce laboratoire constitue en outre un très bon tour d'horizon au sujet des matériaux à changement de phase (ZHANG, 2009).

- Les générateurs avec barreaux orbitaux

Le fluide frigorigène est évaporé autour de tubes dans lesquels circule le sorbet. A l'intérieur de chacun de ces tubes se déplace une tige de manière orbitale. Les fabricants Mueller et Intégral proposent ce type de technologie (cf. Figure 4 et MEUNIER, 2007).

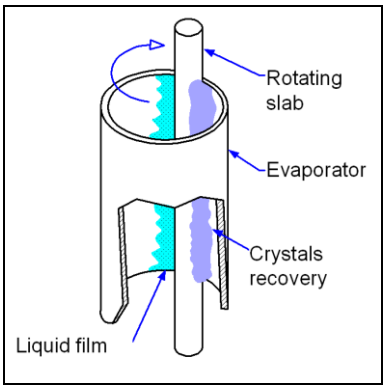


Figure 4 Générateur avec barreaux orbitaux, (GIBERT, 2006)

- Les générateurs montés en parallèle sans partie mobile

Une autre technologie consiste à mettre en parallèle deux générateurs (BARTH, 2006). Ceux-ci sont constitués de simples plaques réfrigérées. Lorsque qu'une couche de glace d'épaisseur suffisante est apparue sur le premier générateur, l'évaporation du fluide frigorigène y est limitée tandis que le débit de coulis augmente. Ceci a pour effet d'éliminer progressivement la couche de glace fixée sur la plaque dans le sorbet. Durant cette phase, le fluide frigorigène reprend sa phase d'évaporation « normale » dans le deuxième générateur qui va, à son tour, former de la glace dans le coulis et sur ses plaques réfrigérées. Le mode de génération de la glace est ainsi alterné entre les deux générateurs (BARTH, 2001).

- Les générateurs par injection directe de fluide frigorigène

Dans le cas où la non-réaction entre le fluide frigorigène et le coulis est avérée, certains procédés consistent à établir la vaporisation du fluide primaire dans le coulis pour le cristalliser. Il s'agit du procédé Coldeco (CHUARD, 1999).

- Les générateurs par contact liquide

Ce système consiste à avoir en contact deux liquides non miscibles (PENG, 2008). Le premier étant le coulis, il est destiné à être refroidi par un autre à l'intérieur même de la cuve de stockage. Ce procédé a notamment été mis au point par la société Dehon et est appelé iStorm (Figure 5).

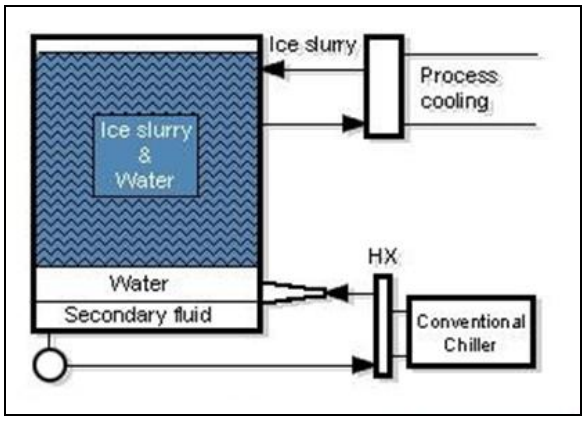


Figure 5 Générateur par contact liquide iStorm

Pour plus d'informations : http://www.ingmergl.de/index_ENG.php?page=news_eng_award

1.1.3 Le procédé de HeatCraft Worldwide Refrigeration

En Europe, aucun industriel n'est encore en mesure de proposer un système de génération de sorbet d'hydrates applicable à la climatisation. Afin de s'assurer un support technique et matériel, il a donc été décidé d'associer notre démarche de conception à un industriel ayant une expérience dans le domaine de la réfrigération par sorbet de glace. La société HeatCraft Worldwide Refrigeration a, depuis 1998, mis en place une équipe de développement basée à Genas (France). Cette dernière a eu pour mission de concevoir un système de génération de sorbet de glace. En 2000 avaient lieu leurs premiers essais sur site dans un hyper marché de Saint-Étienne (une installation de 50 KW installée sur des vitrines réfrigérées et chambres froides, cuve de stockage de 6 m^3). Depuis, cette société a développé sa technologie et étendu ses applications (cf. Tableau 2).

Type d'installation	**Lieu**	**Puissance**	**Capacité de stockage**
Laiterie	Auvergne (France)	120 kW	50 m^3
Laiterie	Auvergne (France)	64 kW	10 m^3
Laiterie	Auvergne (France)	600 kW	2 x 50 m^3
Entrepôt frigorifique	Zurich (Suisse)	300 kW	30 m^3
Cuisine centrale	Eaubonne (France)	240 kW	67 m^3
Cuisine centrale	Agen (France)	320 kW	60 m^3
Cuisine centrale	Saint Priest (France)	800 kW	2 x 81 m^3

Tableau 2 Les installations de réfrigération de la société HeatCraft

La technologie du générateur de glace développée par HeatCraft a été évoquée dans la Partie 1.1.2 et sera précisée dans la Partie 3.2.2. Cette société offre l'avantage d'avoir un large domaine de compétence puisqu'elle est liée à la société Lennox spécialisée dans le domaine de l'air conditionné. Nous avons donc établi une collaboration technique avec HeatCraft et Lennox qui sera mise en avant dans la Partie 3.

1.2 Le Bromure de Tetra-ButylAmmonium (TBAB)

Comme la société JFE Engineering, des études antérieures (DARBOURET, 2005) nous ont amenées à choisir un sorbet d'hydrates de TBAB comme fluide secondaire frigoporteur. Les solutions de TBAB ont en effet l'avantage de cristalliser à pression atmosphérique pour des températures comprises entre 0 et 12°C tout en présentant des propriétés thermodynamiques intéressantes. La répétitivité des phases de cristallisation / fusion et la conservation des propriétés thermo-physiques de cette solution sont enfin parfaitement assurées (OGOSHI, 2010). Les trois parties qui vont suivre vont permettre de distinguer le TBAB solide des solutions aqueuses de TBAB et de définir les caractéristiques des hydrates de TBAB. A partir de ces notions de base, la Partie 1.2.4 justifiera le choix de cette solution face à quelques autres.

1.2.1 Le TBAB solide

Le Bromure de Tetra-ButylAmmonium est un ammonium quaternaire. Ce composé est usuellement employé comme catalyseur de transfert de phase. Sa formule moléculaire est $C_{16}H_{36}NBr$ et sa masse molaire est de 322,38 g/mol. Il est soluble dans l'eau.
Le TBAB solide utilisé dans ces travaux provient de la société Lancaster. Sa pureté est de 98%. Il se présente sous forme d'une poudre blanche.
Les fiches de sécurité des différents fabricants montrent que ce composé ne semble pas présenter des risques très élevés mais qu'il peut être irritant en cas de contact avec la peau ou inhalation. Une assez grande part de méconnaissance demeure toutefois. Quelques tests de toxicité ont été effectués (OBATA, 2003). Une fiche de sécurité d'un fabricant de TBAB est disponible en Annexe 1.

1.2.2 Les solutions aqueuses de TBAB

Le TBAB est soluble dans l'eau à hauteur de 60% massique à 20°C. Quelques données concernant les propriétés physiques mises en avant dans la littérature vont être inventoriées ici :

<u>La fraction massique en TBAB :</u>

La fraction massique en TBAB, notée ω_{TBAB} d'une solution de TBAB est définie par la relation suivante :

$$\omega_{TBAB} = \frac{masse \quad de \quad TBAB \quad en \quad solution}{masse \quad totale \quad de \quad la \quad solution}$$

Connaissant les masses molaires du TBAB et de l'eau, on a la relation suivante entre la fraction massique en TBAB ω_{TBAB} et la fraction molaire en TBAB Φ_{TBAB} :

$$\Phi_{TBAB} = \frac{M_{eau} \cdot \omega_{TBAB}}{M_{eau} \cdot \omega_{TBAB} - M_{TBAB} \cdot (\omega_{TBAB} - 1)}$$

Une relation empirique linéaire entre la fraction massique en TBAB et l'indice de réfraction (*IR*) de la solution à 22°C a été mise en évidence (DARBOURET, 2005) :

$$\omega_{TBAB} = \frac{IR(\omega_{TBAB}) - 1{,}333}{0{,}178}$$

Cette relation permet de mesurer facilement la fraction massique en TBAB d'une solution. Dans cette étude, les mesures d'indice de réfraction ont été effectuées avec un réfractomètre CARL ZEISS. C'est à partir de cette relation qu'ont été déterminées ou vérifiées les fractions massiques en TBAB de toutes nos solutions.

<u>La masse volumique d'une solution de TBAB :</u>

La littérature (DARBOURET, 2005) a permis de mettre en évidence que la masse volumique d'une solution de TBAB est assez peu dépendante de la température entre 0 et 12,4°C. Ces mesures ont néanmoins abouti à une expression qui consiste à exprimer la masse volumique ρ de la solution de TBAB en fonction de la fraction massique en TBAB et de la température :

À une fraction massique en TBAB donnée :

$$\rho(\theta) = A + B \cdot \theta + C \cdot \theta^2$$

Avec θ la température en °C et les coefficients A, B et C des fonctions de la fraction massique en TBAB reportées dans le Tableau 3.

ω_{TBAB}	A	B	C	Ecart
0,40	1045,0	0,1639	-0,0273	**< 0.2%**
0,30	1034,0	0,1861	-0,0310	**< 0.3%**
0,20	1023,0	0,1181	-0,0197	**< 0.2%**
0,10	1011,0	0,0903	-0,0150	**< 0.4%**
0,05	1005,5	0,0444	-0,0074	**< 0.1%**
0,02	1002,0	0,0306	-0,0051	**< 0.2%**
0,00	999,9	0,0315	-0,0057	

Tableau 3 Valeurs des coefficients d'extrapolation de la masse volumique des solutions de TBAB (DARBOURET, 2005)

En résumé, pour des solutions de TBAB dont la fraction massique en TBAB est comprise entre 20 et 40%, on a (à la température de saturation, cf. Partie 1.2.3) une masse volumique comprise entre 1021 et 1041 kg/m^3. Ces valeurs sont comparables à d'autres de la littérature (OBATA, 2003).

La bibliographie faisant peu état des valeurs des capacités thermiques des solutions de TBAB, des mesures ont été effectuées dans le but de les quantifier et feront l'objet de la Partie 2.1.

Dans notre application, une grande quantité de solution de TBAB a été requise (environ 2 m^3). Pour cela 6 bidons de 211 kg de solution de TBAB concentrée à 75% ont été nécessaires. Le fournisseur de ces produits est la société DISHMAN Europe.

Précaution à prendre : Les solutions d'hydrates de TBAB ne doivent pas être en contact avec des alliages d'aluminium. En effet elles oxydent rapidement et de manière conséquente ce matériau. Aucun problème n'a en revanche été constaté avec l'acier inoxydable ou certains matériaux comme le téflon, le PVC, le PMMA, ni avec le cuivre (DARBOURET, 2005).

1.2.3 Les hydrates de TBAB

A pression atmosphérique, lorsqu'on abaisse leur température, les solutions de TBAB ont la propriété de se cristalliser. Cette cristallisation forme des hydrates de TBAB. Il s'agit de semi-clathrates dont la température de cristallisation est comprise entre 0 et environ 12°C en fonction de la fraction massique en TBAB dans la solution liquide initiale. Un semi-clathrate est un cristal dont la molécule hôte (le TBAB dans ce cas) fait partie de la structure composée d'eau.

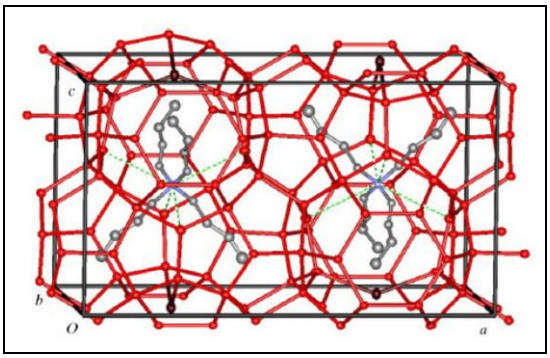


Figure 6 Structure de l'hydrate de TBAB de type B (SHIMADA, 2005)

La Figure 6 représente la maille élémentaire d'un hydrate de TBAB de type B. Celle-ci contient 76 molécules d'eau et 2 molécules de TBAB dont anions (F^- et Br^-) et cations (N^+) occupent des sites occupés par des molécules d'eau dans des structures classiques.

Plusieurs auteurs ont établi, à pression atmosphérique, le diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB. Ces diagrammes (température en fonction de la fraction massique ou molaire en TBAB) représentent la courbe de liquidus (également appelée courbe de saturation) au dessus de laquelle la solution de TBAB est entièrement liquide et en dessous de laquelle elle est partiellement cristallisée.

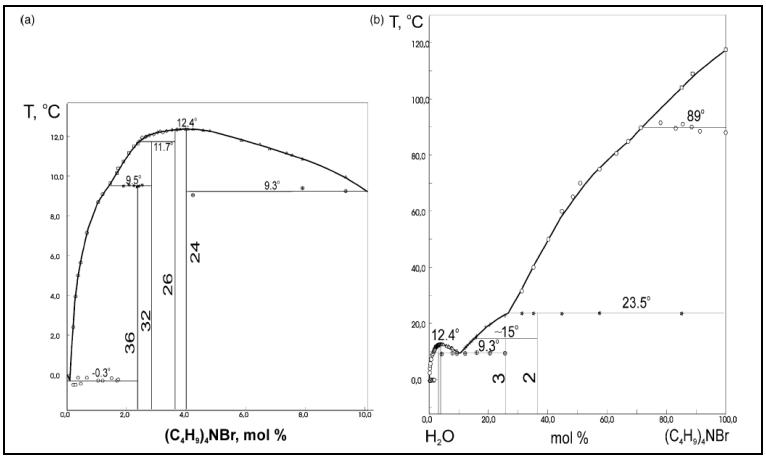


Figure 7 Diagrammes d'équilibre des hydrates de TBAB (LIPKOWSKI, 2002)

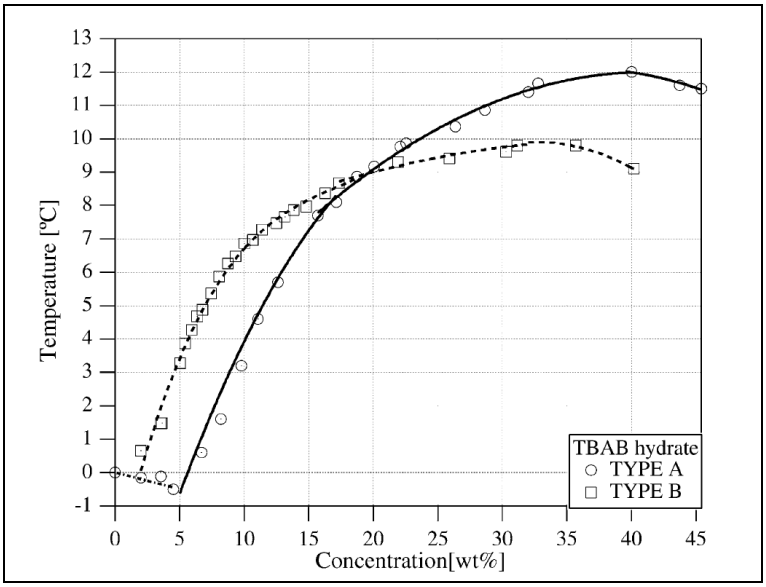


Figure 8 Diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB (OYAMA, 2005)

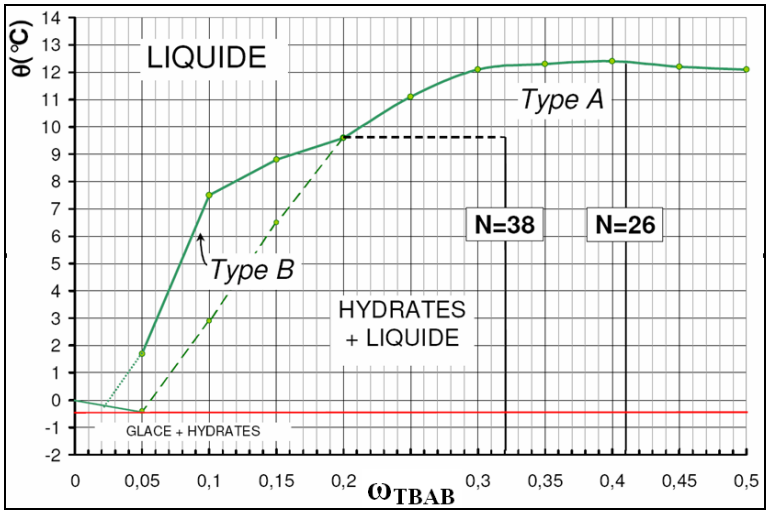


Figure 9 Diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB (DARBOURET, 2005)

Dans les 3 figures ci-dessus, les auteurs sont d'accord pour définir un point de congruence à 41% (massique) de TBAB pour lequel la température varie entre 12 et 12,4°C.

Tous les auteurs ont mis en évidence que plusieurs types d'hydrates se forment. Les différents types d'hydrates se distinguent en effet par leur nombre d'hydratation. Le nombre d'hydratation *N* est le nombre de molécules d'eau associées à une molécule de TBAB pour former un hydrate.

$$N = \frac{nombre \quad de \quad molécules \quad d'eau}{nombre \quad de \quad molécules \quad de \quad TBAB}$$

Il est difficile de distinguer les différents types de structures. Dans le domaine 0→10%molaire de TBAB (soit 0→67% massique de TBAB), Lipkowski (Figure 7) a identifié 4 structures avec des nombres d'hydratation de 24, 26, 32 et 36. Oyama (Figure 8) n'en identifie que deux (26 et 38). Les deux auteurs ne sont donc pas d'accord sur au moins une phase, à moins que les deux polymorphes (36 et 38) soient effectivement possibles. Dans leurs expériences, les auteurs n'auraient alors rencontré qu'une partie des hydrates. Un point important est que tous les auteurs observent une courbe de saturation expérimentale identique. Dans cette étude, seule la formation de deux types d'hydrates va être considérée : les hydrates de type A (parfois appelés hydrates de type I) et les hydrates de type B (parfois appelés hydrates de type II), c'est-à-dire ce qui a été mis en évidence par les auteurs de la Figure 8 et de la Figure 9. Ces deux types d'hydrates se distinguent par leurs nombres d'hydratation qui valent respectivement 26 et 38.

Le Tableau 4 résume quelques propriétés thermo-physiques des deux types d'hydrates trouvés dans la littérature comparées à titre indicatif à celles de la glace :

Propriétés:	Type d'hydrate de TBAB		Glace à 0°C
	A	B	
Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	1080 [(a)] 1080 [(c)]	1030 [(a)] 1070 [(c)]	920
Capacité thermique ($kJ.kg^{-1}.K^{-1}$)	2,22 [(a)] 2,605 à 10°C [(b)]	- 2,541 à -0,2°C [(b)]	2,06
Chaleur latente de fusion ($kJ.kg^{-1}$)	193 [(a)] 193,2 ±8,5 [(b)]	205 [(a)] 199,6 ±5,3 [(b)]	333
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	0,42 [(d)]	-	2,2

[(a)] : OBATA, 2003, [(b)] : OYAMA, 2005, [(c)] : DARBOURET, 2005, [(d)] : WENJI, 2009

Tableau 4 Propriétés thermo-physiques des hydrates de TBAB (comparées à la glace)

On constate dans le Tableau 4 que les hydrates de type A et de type B sont assez peu différents au niveau de leur masse volumique et de leur chaleur latente de fusion. Dans le cas d'une application pratique comme celle qui fait l'objet de ces travaux de thèse, la distinction du type d'hydrates formé sera donc a priori peu importante. Il est par contre intéressant de noter que la masse volumique des hydrates est supérieure à celle d'une solution de TBAB. Il y aura donc des phénomènes de décantation (ou sédimentation) des hydrates (cf. Partie 5).

Il est usuel de définir les solutions de TBAB par leur fraction massique en TBAB. Par analogie avec cela, il est possible de définir la fraction massique « ω_n » en TBAB d'un hydrate. Pour un type d'hydrate donné, cette fraction massique sera constante et directement dépendante des masses molaires du TBAB et de l'eau ainsi que du nombre d'hydratation de l'hydrate considéré :

$$\omega_n = \frac{M_{TBAB}}{M_{TBAB} + N \cdot M_{H_2O}}$$

Pour les hydrates de type A (N = 26), ω_n vaudra donc 0,41 et pour les hydrates de type B (N = 38) ω_n vaudra 0,32.

Dans le cas où une solution de TBAB est suffisamment refroidie pour se trouver partiellement cristallisée, il est possible de déterminer graphiquement la fraction massique en hydrates que contient le sorbet si celui-ci se trouve dans des conditions d'équilibre thermodynamiques. Pour expliquer cela, considérons le diagramme de phase simplifié suivant (il ne considère par exemple que les hydrates de type A) :

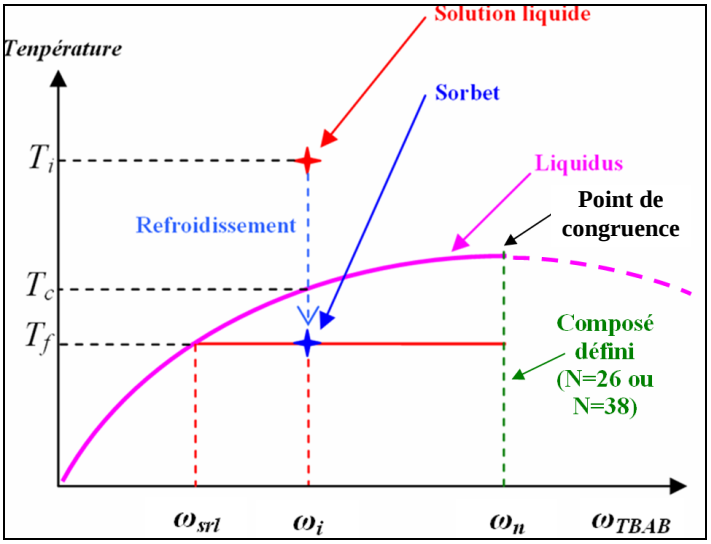


Figure 10 Diagramme de phase simplifié, méthode des moments

La Figure 10 représente une solution initiale liquide de TBAB à une température T_i et de fraction massique en TBAB ω_i (inférieure à ω_n, c'est-à-dire 0,41 dans le cas d'une solution de TBAB). Cette solution est refroidie jusqu'à la température T_f. A la température T_c (température de cristallisation de la solution de fraction massique ω_i), les premiers hydrates de TBAB apparaissent. Leur quantité augmente jusqu'à ce que la température atteigne T_f. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, un mélange diphasique dont la température est T_f est obtenu. La fraction massique en TBAB de la solution résiduelle liquide (fraction liquide du sorbet) est égale à ω_{srl}. Celle dans la fraction solide (hydrates) est connue et constante et vaut ω_n.
La cristallisation d'une solution liquide de TBAB (dont la fraction massique initiale est inférieure à celle du point de congruence), provoque donc un « appauvrissement » de la solution résiduelle en TBAB et une diminution de la température de cristallisation de cette dernière.

La fraction massique en hydrate x_h du sorbet s'exprime grâce à la loi des moments (cf. Figure 10) de la manière suivante :

$$x_h = \frac{\omega_i - \omega_{srl}}{\omega_n - \omega_{srl}}$$

Quant à la fraction volumique en hydrates φ, elle est reliée à la fraction massique par la relation suivante :

$$\varphi = \frac{1}{\left(\left(\frac{\rho_h}{\rho_{srl}}\right)\cdot\left(\frac{1-x_h}{x_h}\right)+1\right)}$$

Avec :
ρ_h Masse volumique des hydrates
ρ_{srl} Masse volumique de la solution résiduelle liquide

Dans l'étude qui va suivre nous nous sommes basés sur des résultats antérieurs quant à la courbe de saturation des hydrates de TBAB (DARBOURET, 2005).

1.2.4 Le sorbet d'hydrates de TBAB face à d'autres candidats

Trois raisons ont motivé le choix de la solution de TBAB pour cette application. Le fait que la société JFE l'utilise dans son procédé démontre la faisabilité du projet à partir de cette solution. Le TBAB, également étudié comme additif pour abaisser la pression de capture du CO_2 sous forme d'hydrates mixtes, était pressenti dès le début de la construction du prototype afin de mêler des études de captage du CO_2 par voie hydrates à ces travaux de climatisation. Ceci constituera par ailleurs une suite à cette thèse de doctorat dont la problématique sera énoncée dans la Partie 4.3.4.

Les autres hydrates candidats à ce type d'application sont nombreux. Parmi ceux offrant également l'intérêt de se former à pression atmosphériques à des températures positives, on peut citer le TBAC (Tetra-ButylAmmonium Chlorure), le TBAF (Tetra-ButylAmmonium Fluorure) et le TME (Trimethylolethane) dont les caractéristiques principales, tirées de la revue bibliographique de P. Ziang (ZIANG, 2009) sont résumées dans le Tableau 5 :

	Nombre d'hydratation	Température de fusion (°C)	Chaleur latente de fusion (kJ/kg)	Auteur
TBAB	26/38	12/9,9	193,2/199,6	OYAMA, 2005
TBAC	30	15	200,7	NAKAYAMA, 1987
TBAF	30	28,3	229,7	NAKAYAMA, 1987
TME	3	30	218	YAMAZAKI, 2002

Tableau 5 Propriétés thermo-physiques de certains hydrates

On constate dans le Tableau 5 que les hydrates de TBAB présentent la chaleur latente de fusion la moins élevée. Cependant, la différence avec les autres candidats mentionnés ici est minime car de l'ordre de 10%. En outre les autres candidats ont des températures de fusion trop élevées pour effectuer une climatisation à partir de solutions congruentes. Une comparaison des diagrammes de phase des auteurs cités dans le le Tableau 5 a été effectuée dans la littérature (ZHANG, 2009) et confirme ces observations.

Enfin, le paramètre économique est également à prendre en compte dans une installation de taille significative. Le TBAB pur à 99% est par exemple respectivement six et cinquante fois moins cher que le TBAC pur à 97% et 99%.

La solution de TBAB s'est donc révélée comme étant un premier choix sûr (car déjà utilisée par JFE), relativement intéressant d'un point de vue de ses caractéristiques thermo-physiques (chaleur latente assez importante, températures de fusion/cristallisation dans une gamme compatible à une application à la climatisation et possibilité de tester un sorbet d'hydrates à la congruence) et économique. Ceci dit, le prototype construit dont il sera fait état dans la Partie 3 est enclin à recevoir d'autres types de sorbets. Il en est de même pour le modèle qui sera proposé dans la Partie 5 et qui pourra servir de base à des simulations faites avec d'autres types de sorbets.

D'autres systèmes à fluide secondaires stockés existent. Une de ces applications courante utilise comme fluide frigoporteur « l'eau glacée ». Ce type d'installation met en circulation une eau se trouvant initialement entre 4 et 8°C. Cette eau, de par un échange de chaleur sensible à travers des ventilo-convecteurs avec l'air des pièces subit un réchauffement généralement compris entre 4 et 6°C.

Le Tableau 6 permet de comparer la teneur énergétique d'un kilogramme d'eau glacée et d'un kilogramme de sorbet d'hydrates de TBAB. Dans ce tableau, l'énergie contenue dans un kilogramme d'eau est évalué grâce à la variation d'énergie sensible de réchauffement de l'eau de la manière suivante :

$$\Delta E = Cp_{eau} \cdot \Delta T$$

Avec Cp_{eau} la capacité thermique de l'eau (prise égale à environ 4200 J/kg/K dans le domaine de température considéré).

Quant à la teneur énergétique d'un kilogramme de sorbet d'hydrates de TBAB, elle est approximée de la manière suivante en ne considérant que la chaleur latente de fusion des hydrates :

$$\Delta E = \textit{fraction massique d'hydrates} \cdot L$$

Avec L la chaleur latente de fusion des hydrates de TBAB approximée à 200 kJ/kg.

	Eau glacée initialement entre 4 et 8°C		Sorbet d'hydrates de TBAB		
	ΔT de 4 K	ΔT de 6 K	10% massique d'hydrates	20% massique d'hydrates	30% massique d'hydrates
Variation d'énergie pour 1 kg	17 kJ	25 kJ	20 kJ	40 kJ	60 kJ

Tableau 6 Comparatif eau glacée/sorbets d'hydrates de TBAB

On constate dans le Tableau 6 qu'un sorbet d'hydrates de TBAB contenant 20% de particules cristallisées renferme une énergie presque deux fois supérieure à celle d'une « eau glacée » réchauffée de 6 K. Cela signifie qu'une installation utilisant un sorbet d'hydrates de TBAB

peut diminuer par deux le volume de stockage ainsi que le débit des boucles de distribution et donc la taille des tuyauteries.

2 Caractérisation de propriétés supplémentaires

Dans le but de vérifier la pertinence de certaines des hypothèses du modèle numérique (cf. Partie 5) et de préciser certaines des propriétés des solutions de TBAB, des mesures de capacités thermiques et de viscosité ont été effectuées.

2.1 Capacités thermiques et modélisation de l'enthalpie d'un sorbet

Cette campagne d'essais a permis de déterminer l'influence de la température et de la concentration en TBAB sur la capacité thermique d'une solution de TBAB. Une collaboration avec Didier Dalmazzone de l'ENSTA ParisTech a été établie dans ce but.

La Figure 11 schématise la composition d'un kilogramme de sorbet d'hydrates de TBAB. Elle permet de mettre en avant la fraction massique en eau et la fraction massique en TBAB dans la solution résiduelle en fonction de la fraction massique en hydrates :

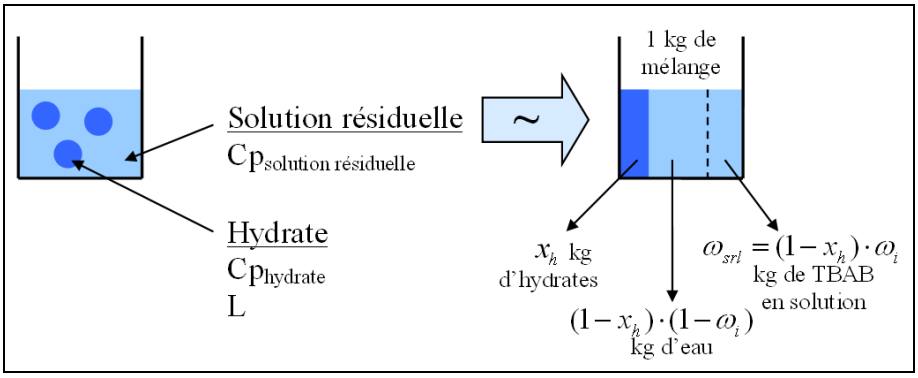


Figure 11 Composition massique d'un kilogramme de sorbet d'hydrates de TBAB

La variation d'enthalpie d'un sorbet d'hydrates de TBAB se décompose quant à elle de la manière suivante (lorsqu'il y a fonte d'hydrates, c'est-à-dire lorsque la température du coulis augmente) :

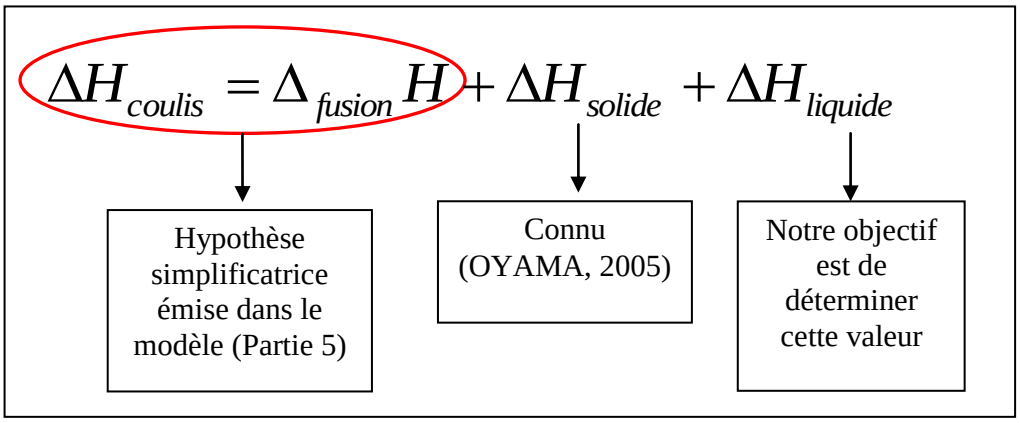


Figure 12 Décomposition de la variation de l'enthalpie d'un sorbet

Sur la Figure 12, on voit qu'il est possible d'évaluer les variations d'enthalpies latente et sensible des hydrates. La capacité thermique des hydrates de TBAB a en effet été étudiée dans la littérature (OYAMA, 2005). En revanche, très peu de données concernent les solutions liquides. C'est cela qui nous a amené à faire cette campagne d'essais.
Pour un sorbet à l'équilibre thermodynamique, la composition de la solution résiduelle se situe sur la courbe du liquidus. Il est donc nécessaire de connaître la capacité thermique d'une solution de TBAB à une température proche de celle du liquidus pour des fractions massiques en TBAB comprises entre environ 10 et 40%.

Dans ce qui va suivre, la Partie 2.1.1 va exposer les mesures effectuées sur des solutions liquides de TBAB afin d'établir la dépendance de leurs capacités thermiques en fonction de la température et de la fraction massique en TBAB.
D'autres mesures, effectuées sur du TBAB pur dans la Partie 2.1.2 et sur l'effet du mélange eau/TBAB dans la Partie 2.1.3, ont permis de montrer que la capacité thermique d'une solution de TBAB peut être décomposée et mise en relation avec la capacité thermique de l'eau, celle du TBAB et une variation d'enthalpie de mélange eau/TBAB. Ces deux parties ouvrent des perspectives sur les phénomènes qui décomposent l'énergie d'une solution liquide et s'appuie sur quelques mesures préliminaires.
Nous reviendrons dans la Partie 2.1.4 au cas des sorbets. Nous verrons alors quelles parts de l'énergie occupent les chaleurs sensibles de la solution liquide et des hydrates face à la chaleur latente de changement de phase.

2.1.1 Mesures sur échantillons liquides de solutions de TBAB

Des échantillons de solution de TBAB dont les concentrations étaient comprises entre 10 et 40% ont donc été préparés pour cette campagne de mesure (cf. Tableau 7). Ces échantillons ont été préparés à partir de la solution contenue dans l'installation de climatisation (cf. Partie 1.2.2) et diluées avec l'eau du robinet. Un dernier échantillon nommé « labo » a quant à lui été préparé à partir d'une poudre de TBAB et d'eau pure. Il permettra de juger de l'influence de la qualité de la solution sur sa capacité thermique.

Désignation de l'échantillon :	Fraction massique en TBAB :	Remarque :
1	39,40%	Solutions préparées à partir d'une solution industrielle concentrées à 70% et diluée ensuite avec de l'eau du robinet.
2	27,75%	
3	18,90%	
4	9,70%	
« labo »	25,56%	Solution obtenue à partir d'une poudre de TBAB (pure à 98%) et de l'eau pure

Tableau 7 Les échantillons pour les mesures de capacités thermiques

Afin de voir si la variation d'enthalpie de la fraction liquide du coulis est négligeable ou pas devant la variation d'enthalpie de fusion ($\Delta H_{coulis} = \Delta_{fusion} H + \Delta H_{solide} + \Delta H_{liquide}$), des mesures de capacités thermiques ont été effectuées. A pression constante (dans notre cas à pression atmosphérique et pour 1 kg de solution) elle s'exprime :

$\Delta H_{liquide} = Cp \cdot \Delta T$ ou plus exactement (si Cp est fonction de la température T) : $dH_{liquide} = Cp(T) \cdot dT$

Les valeurs des capacités thermiques qui nous intéressent devront permettre de dresser une relation $Cp = f(\omega_{TBAB})$ à la température de saturation.
Pour cela les échantillons (liquides) ont été disposés dans la capsule d'un calorimètre (une deuxième capsule identique restant toujours vide). La température de l'échantillon n'étant pas forcément identique à celle de l'appareillage, il faut attendre que le flux de chaleur se stabilise et devienne nul. L'appareillage de calorimétrie mesure trois grandeurs :

- Le flux de chaleur (mW)
- La température (de l'échantillon) (°C)
- Le temps (s)

Le flux de chaleur échangé avec l'échantillon étant stabilisé (dans notre cas à 10°C), une rampe de température allant de 10 à 40°C (donc dans le domaine liquide) avec une vitesse de montée en température de 0,1 K/s est imposée (cf. Figure 13).

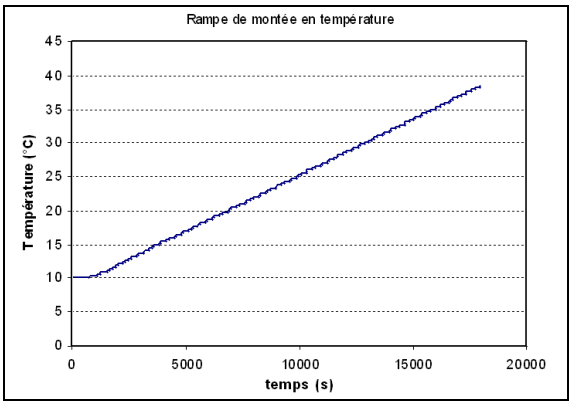


Figure 13 Rampe de montée en température (essais solutions liquides de TBAB)

La température et le flux de chaleur « *HF* » mesurés par l'appareillage permettent de déterminer la capacité thermique de l'échantillon sur l'intervalle de 10 à 40°C. La méthode du « Cp continu sans référence » (méthode promulguée par le fabricant du calorimètre) dont la formule est donnée ci-dessous a été employée :

$$Cp(T) = \frac{HF_{échantillon} - HF_{blanc}}{Masse_{échantillon} \cdot \frac{dT}{dt}}$$

Avec dT/dt = 0,1 K/s.

Il est donc nécessaire de procéder en premier lieu à un « essai à blanc » (les deux capsules vides). Le calorimètre utilisé est du type « C80 » de la société SETARAM (Figure 14).

Figure 14 Calorimètre « C80 » et ses capsules

Deux « essais à blanc » ont été effectués (soumis à la rampe de température 10 → 40°C) dont voici les résultats sous forme de graphes des mesures du flux de chaleur en fonction du temps :

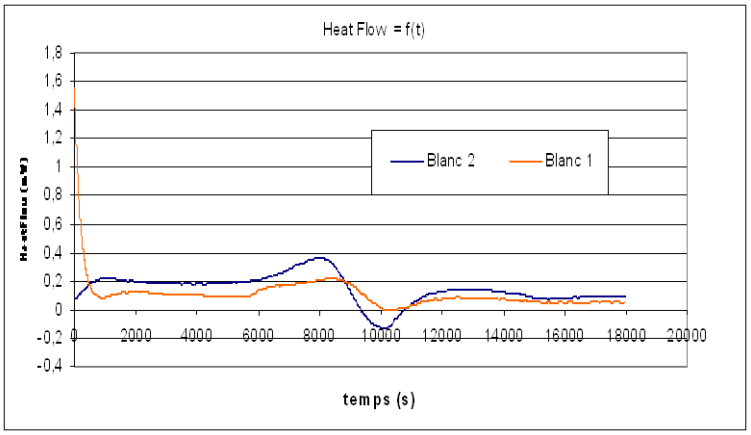


Figure 15 Flux de chaleur des essais à blanc (capsules vides)

On observe, pour ces deux mesures, une irrégularité de la courbe entre 8000 et 12000 s (Figure 15). Ce phénomène sera observé sur tous les autres essais de cette partie et provient sans doute d'un défaut mineur du calorimètre. L'essai « Blanc 1 » ayant une allure moins « perturbée », c'est le signal de cette courbe qui sera mis en relation avec ceux des autres échantillons pour en déterminer la capacité thermique. On remarque que pour cet essai (« Blanc 1 » en rouge sur la Figure 15), la courbe de flux de chaleur présente une forte décroissance en début de mesure. Ceci est dû à la période transitoire entre le démarrage du programme thermique et l'établissement d'un régime permanent de montée en température. Ceci aura pour conséquence de réduire le domaine d'étude de [10°C ; 40°C] à [17°C ; 40°C] par la suite.

Voici maintenant sur un même graphe les flux de chaleur du « blanc » et d'un échantillon (toujours soumis à la rampe de température 10 → 40°C) :

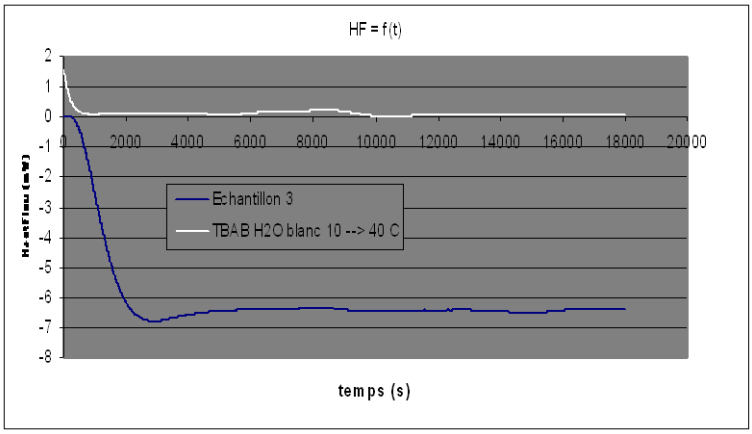


Figure 16 Flux de chaleur d'un essai (essais solutions liquides de TBAB)

Et voici comment se présentent les tableaux des valeurs mesurées et récupérées par l'appareillage :

	A	B	C	D	E	F	G
1	TBAB H2O blanc 10 --> 40 C			Echantillon X	masse:	1508,4	mg
2	Température échantillon	Temps	HeatFlow	Température échantill	Temps	HeatFlow	
3	/°C	/s	/mW	/°C	/s	/mW	
4	10,07507	0	1,55179	9,92054	0	-1,15955	
5	10,07507	4	1,52686	9,92054	4	-1,1657	
6	10,08075	7	1,50181	9,92234	7	-1,17115	
7	10,08375	11	1,47701	9,92389	11	-1,17676	

Tableau 8 Tableau de récupération des données (essais solutions liquides de TBAB)

Et enfin l'ensemble des flux de chaleur (pour tous les échantillons) réunis sur un même graphe :

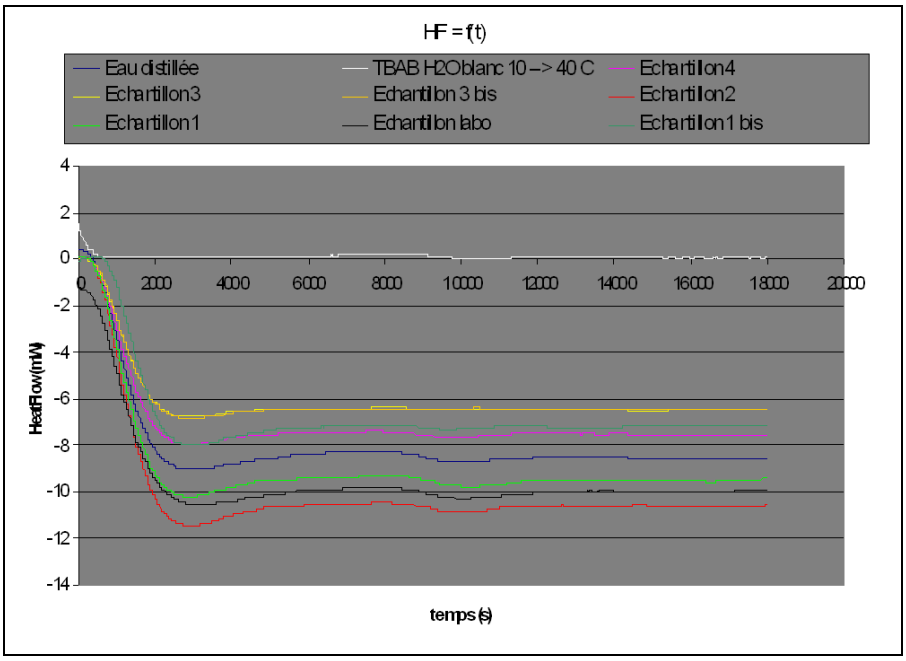


Figure 17 Flux de chaleur de l'ensemble des essais sur solutions liquides de TBAB

Ces données, entrées dans la formule suivante $Cp(T) = \frac{HF_{échantillon} - HF_{blanc}}{Masse_{échantillon} \cdot \frac{dT}{dt}}$ vont permettre de déterminer le *Cp* des différents échantillons en fonction de la température (entre 10 et 40°C). Il est également nécessaire de connaître la masse de chacun des échantillons (cf. Tableau 9).

Echantillon :	**% massique de TBAB**	**Masse (mg) :**
1	39,40	1559,81
1 bis	39,40	1184,83
2	27,75	1619,50
3	18,90	964,40
3bis	18,90	964,40
4	9,70	1003 ,00
« labo »	25,56	1508.40
Eau distillée	0	1210,78

Tableau 9 Masse des échantillons (essais solutions liquides de TBAB)

Ainsi, les résultats suivants sont obtenus :

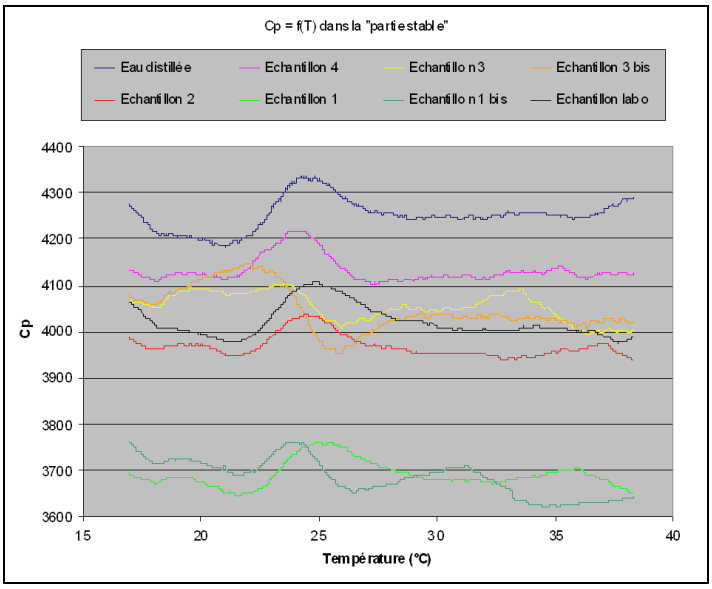


Figure 18 Capacités thermiques (J/kg/K) des différentes solutions de TBAB

Comme dit précédemment, on constate tout d'abord que les résultats ne sont exploitables qu'à partir de 17°C et non pas 10°C. Ceci est dû au fait qu'en début de rampe (rampe de la température imposée à l'échantillon) le flux de chaleur n'a pas le temps de se stabiliser. Les résultats concernent donc l'intervalle de température allant de 17 à 40°C. Cet intervalle est un peu éloigné de la courbe du liquidus, c'est-à-dire entre 7,5 et 12°C (selon la fraction massique en TBAB de l'échantillon). Cependant les constatations qui vont suivre laissent à penser qu'on peut étendre les valeurs des *Cp* mesurées jusqu'à la température du liquidus.

On constate en effet qu'entre 17 et 40°C, à une fraction massique en TBAB donnée, le *Cp* varie peu quelque soit l'échantillon. Il est également très difficile de dire si (pour un échantillon donné) le *Cp* a une tendance croissante ou décroissante entre 17 et 40°C.

Les tables de l'eau pure (WEAST, 1987) permettent de tracer le graphe suivant :

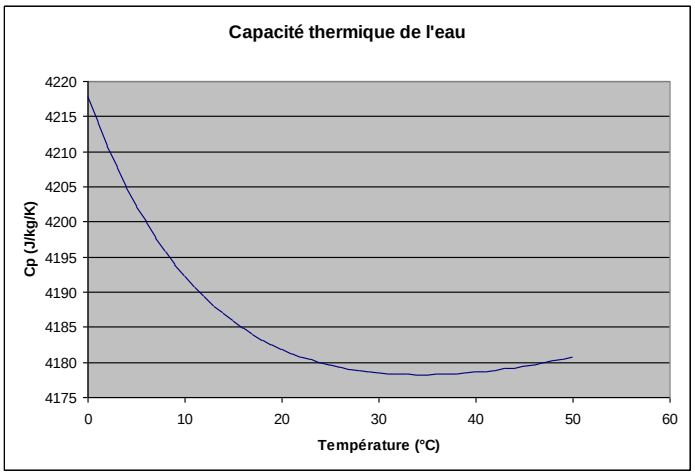


Figure 19 Capacités thermiques de l'eau pure

On constate qu'entre 17 et 40°C, la capacité thermique de l'eau présente un extremum. La variation du *Cp* de l'eau entre 17 et 40°C est de 0,14%. Dans la Figure 20, l'essai sur l'échantillon « eau distillée » présente une variation de 3,55%. Il semble donc que la précision des relevés soit nettement inférieure à la variation du *Cp* de l'eau sur cet intervalle de température.

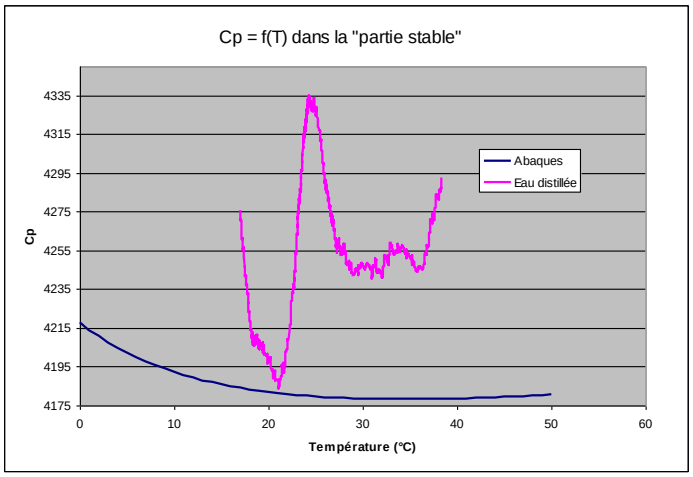


Figure 20 Comparatif des mesures de capacités thermiques de l'eau avec les valeurs des tables

Sur les échantillons de solution de TBAB (cf. Figure 18), la variation du *Cp* est également de l'ordre de 3,5%, ce qui indique que la variation du *Cp* d'une solution de TBAB est, quelque soit la concentration en TBAB, probablement du même ordre de grandeur que celle de l'eau. Quoiqu'il en soit, il peut être estimé qu'entre 17 et 40°C, la capacité thermique d'une solution de TBAB (à une fraction massique en TBAB donnée et comprise entre 10 et 40%) peut être considérée comme constante. Comme déjà vu, on observe également pour chaque échantillon une « vague » à environ 25°C qui correspond sans doute à un défaut (mineur) de l'appareil de mesure. Un « *Cp* moyen » (entre 17 et 40°C) a donc été calculé dans le Tableau 10.

% TBAB	échantillon:	Sur 17-->40°C:		différence:	%	Cp moyen:
39,4	TBAB1	min Cp:	3646,63	113,88	3,07	3691,56
		max Cp:	3760,51			
39,4	TBAB1bis	min Cp:	3619,68	142,73	3,87	3684,52
		max Cp:	3762,41			
27,75	TBAB2	min Cp:	3938,38	96,70	2,43	3968,28
		max Cp:	4035,08			
18,9	TBAB3	min Cp:	3994,62	108,75	2,69	4054,15
		max Cp:	4103,37			
18,9	TBAB3bis	min Cp:	3954,56	191,60	4,73	4046,76
		max Cp:	4146,15			
9,7	TBAB4	min Cp:	4102,98	114,48	2,75	4132,05
		max Cp:	4217,47			
25,56	TBAB labo	min Cp:	3976,18	130,93	3,24	4020,99
		max Cp:	4107,11			
0	eau dist.	min Cp:	4183,76	151,40	3,55	4251,18
		max Cp:	4335,16			
0	abaque eau	min Cp:	4178,2	5,8	0,14	4179,64
		max Cp:	4184			

Ecart ≈ 1.7%

Tableau 10 Résultats bruts des mesures de capacités thermiques sur les échantillons

Remarque : La colonne « % » est calculée ainsi :

$$\%_{variation} = \frac{\max\ (Cp) - \min\ (Cp)}{Cp\ \ moyen} \times 100$$

Nous admettrons enfin que ces valeurs peuvent être étendues sans trop d'erreur jusqu'à la courbe de liquidus, c'est-à-dire jusqu'à des températures comprises entre 7,5 et 12,3°C selon la concentration en TBAB (cf. Tableau 11).

% TBAB	**T saturation**	**Hydrates formés en premier :**
39,4	12,3 °C	Type A
27,75	11,7 °C	Type A
25,56	11,3 °C	Type A
18,9	9,5 °C	Type B
9,7	7,5 °C	Type B

Tableau 11 Températures de saturation des différents échantillons

Considérant que la capacité thermique n'est, sur notre intervalle de température, pas dépendante de la température, le graphe $Cp = f(\omega_{TBAB})$ suivant peut être tracé :

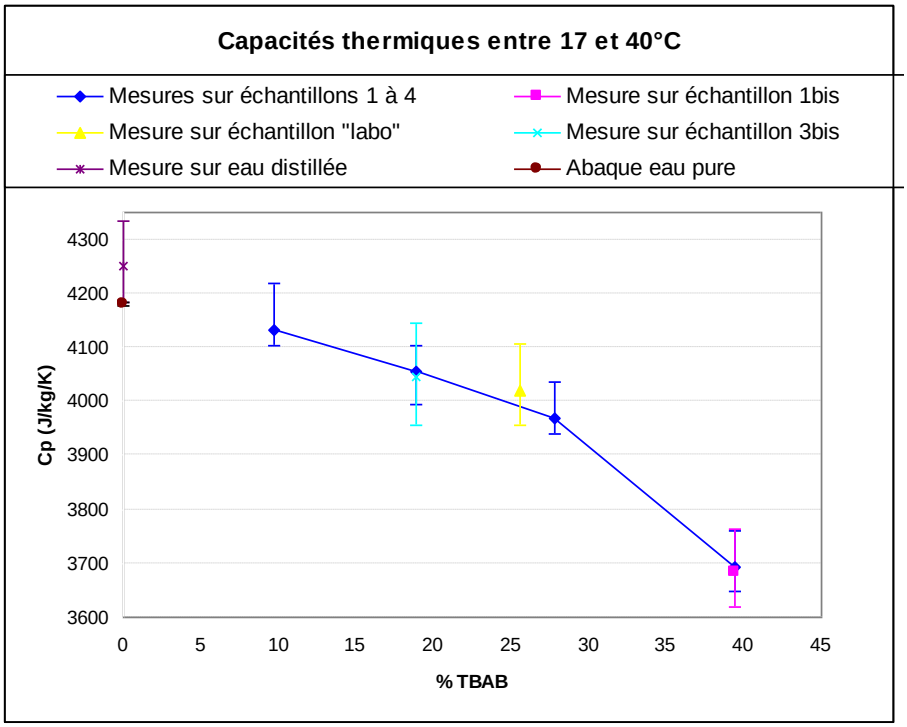


Figure 21 Résultats bruts des mesures de capacités thermiques sur les échantillons

Comme on peut le voir sur la Figure 21, deux essais ont été effectués sur les échantillons 1 et 3. Les résultats montrent une bonne répétitivité des mesures.

L'échantillon nommé « labo » a été préparé à partir d'eau distillée et de poudre de TBAB pure à 98% dans le but de comparer ses caractéristiques avec celles des autres échantillons. En effet, les autres échantillons ont été préparés à partir de la solution de TBAB se trouvant dans le prototype de climatisation. Celle-ci est issue d'une solution de TBAB concentrée à 75% et diluée avec de l'eau du robinet. Les résultats de l'échantillon « labo » sont proches de ceux obtenus sur la « solution de TBAB industrielle ». On peut donc en déduire que la dilution à l'eau du robinet et l'utilisation de la solution de TBAB « industrielle » ont peu d'influence sur les caractéristiques thermiques d'une solution liquide de TBAB.

On peut également constater sur la Figure 21 que la mesure effectuée sur l'eau distillée n'est pas centrée sur celle de l'abaque. Nous avons choisi de « translater vers le bas » l'ensemble des valeurs mesurées. Pour cela on suppose que la mesure a un biais systématique de 71,5 J/kg/K. D'autres mesures permettraient d'affiner ces résultats. La courbe et le tableau de valeurs suivants sont ainsi obtenus :

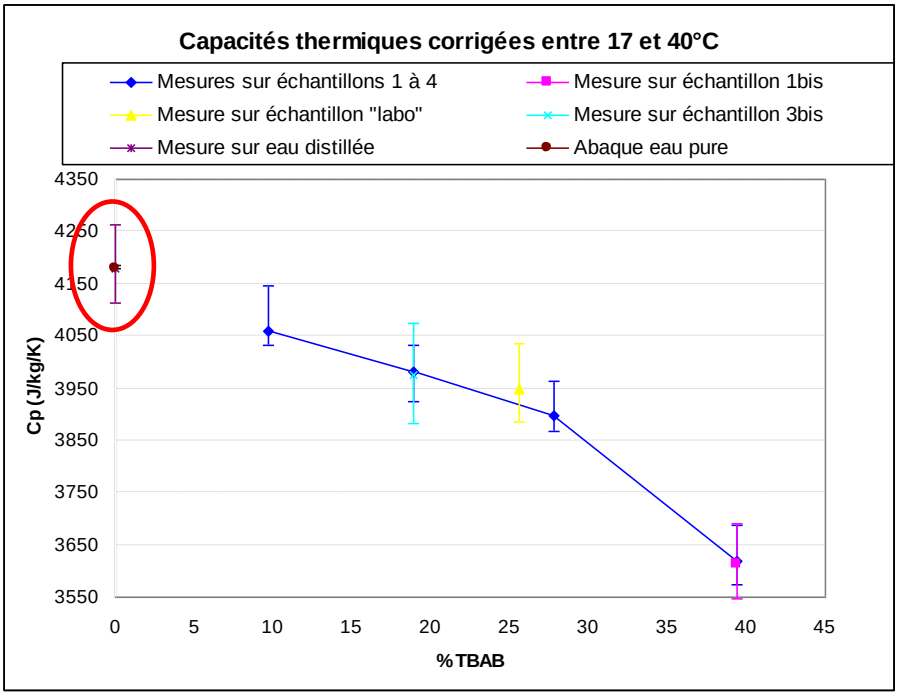


Figure 22 Capacités thermiques des solutions de TBAB

% TBAB	échantillon:	Sur 17-->40°C:		différence:	%	Cp moyen:
39,4	TBAB1	min Cp:	3575,09	113,88	3,15	3620,02
		max Cp:	3688,97			
39,4	TBAB1bis	min Cp:	3548,14	142,73	3,95	3612,97
		max Cp:	3690,87			
27,75	TBAB2	min Cp:	3866,84	96,70	2,48	3896,74
		max Cp:	3963,54			
18,9	TBAB3	min Cp:	3923,08	108,75	2,73	3982,61
		max Cp:	4031,83			
18,9	TBAB3bis	min Cp:	3883,02	191,60	4,82	3975,22
		max Cp:	4074,61			
9,7	TBAB4	min Cp:	4031,44	114,48	2,82	4060,51
		max Cp:	4145,93			
25,56	TBAB labo	min Cp:	3904,64	130,93	3,32	3949,45
		max Cp:	4035,57			
0	eau dist.	min Cp:	4112,22	151,40	3,62	4179,64
		max Cp:	4263,62			
0	abaque eau	min Cp:	4178,2	5,8	0,14	4179,64
		max Cp:	4184			

Tableau 12 Capacités thermiques des solutions de TBAB

Nous verrons par ailleurs que ces valeurs sont en assez bon accord avec les quelques mesures qu'on trouve dans la littérature (cf. Partie 2.1.4).

De manière générale, l'enthalpie d'une solution composée d'eau et d'un soluté peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$H_{solution} = H_{eau} + H_{soluté} + \Delta_{mélange} H$$

Avec $\Delta_{mélange} H$ la variation d'enthalpie induite par le mélange entre l'eau et le soluté (qui peut être décomposée en « enthalpie de fusion » de la poudre de TBAB et son enthalpie de dilution cf. Partie 2.1.3).

Si on raisonne en variation d'enthalpie provoquée par la seule variation de la température (afin de faire apparaître la capacité thermique de la solution), l'expression devient :

$$Cp_{solution} \cdot dT = \left((1-\omega_{TBAB}) \cdot Cp_{eau} + \omega_{TBAB} \cdot Cp_{TBAB} + \frac{\partial(\Delta_{mélange} H)}{\partial T} \right) \cdot dT$$

Avec ω_{TBAB} la fraction massique en TBAB (il s'agit d'une variation d'enthalpie massique, c'est-à-dire pour 1 kg de solution) et Cp_{TBAB} la capacité thermique massique de la poudre de TBAB pure.

$\left(\frac{\partial(\Delta_{mélange} H)}{\partial T} \right) \cdot dT$ est la différence de la variation d'enthalpie de mélange entre les deux températures considérées à une fraction massique de TBAB donnée.

Si la variation de l'enthalpie de mélange était négligeable face aux autres termes, ceci se traduirait par la relation suivante :

$$Cp_{solution} = (1-\omega_{TBAB}) \cdot Cp_{eau} + \omega_{TBAB} \cdot Cp_{TBAB}$$

Ce qui, à une température donnée, se matérialise par une droite si on trace $Cp_{solution}=f(\omega_{TBAB})$. Or, les résultats expérimentaux (cf. Figure 22) ne sont pas linéaires en fonction de ω_{TBAB}. Il est donc vraisemblable que les effets du mélange eau / TBAB ne soient pas négligeables.

Voici un bilan de nos connaissances à ce stade des expérimentations :

$$Cp_{solution} \cdot dT = \left((1-\omega_{TBAB}) \cdot Cp_{eau} + \omega_{TBAB} \cdot Cp_{TBAB} + \frac{\partial(\Delta_{mélange} H)}{\partial T} \right) \cdot dT$$

Mesuré	Connu	?	Négligeable ?
. Peut être considéré comme constant sur 17/40°C et sur 6/40°C par extension. . Fonction de ω.	. Peut être considéré comme constant sur 6/40°C.		

Il a donc été décidé de procéder à une mesure de la capacité thermique du TBAB pur afin de pouvoir comparer la courbe expérimentale obtenue $Cp_{solution} = f(\omega_{TBAB})$ à la courbe théorique $Cp_{solution} = (1-\omega_{TBAB}) \cdot Cp_{eau} + \omega_{TBAB} \cdot Cp_{TBAB}$ dans le but de vérifier si les effets dus au mélange sont négligeables ou pas.

2.1.2 Mesures sur une poudre de TBAB pur

Bien qu'effectuée sur un autre appareillage, cette mesure est similaire à celle effectuée sur les solutions liquides de TBAB. Pour cela, un appareillage de type µDSC VII de SETARAM a été utilisé. Un « essai à blanc » a été effectué et la même méthode du « Cp continu sans référence » que précédemment a été utilisée. Une rampe de montée en température de 0 à 50°C est imposée à l'échantillon à une vitesse de 0,5 K/min.

Afin de s'assurer du bon fonctionnement de l'expérience, un essai sur un échantillon de saphir a tout d'abord été effectué (masse 94,8 g). Voici les résultats comparés aux valeurs trouvées dans des tables :

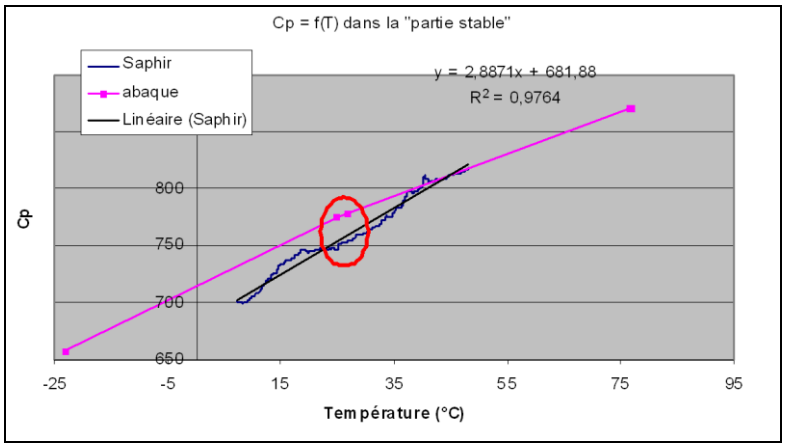


Figure 23 Capacité thermique du saphir

Pour les deux points situés dans le même domaine de température (entourés en rouge sur la Figure 23), on peut voir qu'il y a une erreur d'environ 3,5% entre la mesure et l'abaque. Ce résultat étant satisfaisant, un essai sur du TBAB pur a pu être effectué. Pour cela nous disposions d'une poudre de TBAB pure à 98% (en Br). Avant de placer cette poudre dans la cellule du calorimètre, elle a été séchée sous vide durant une nuit (masse de l'échantillon : 255,82 mg).

Voici les résultats obtenus :

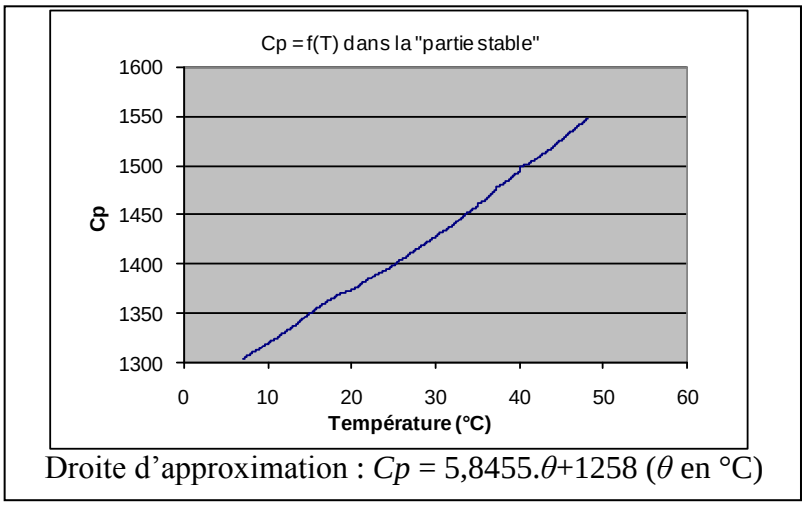


Figure 24 Capacité thermique du TBAB pur (en J/kg/K)

Comme pour les essais effectués sur les solutions de TBAB, les premières valeurs de la rampe de température ne sont pas exploitables (stabilisation du flux de chaleur lors de la montée en température). Les valeurs de *Cp* sont donc obtenues non pas entre 0 et 50°C mais entre 10 et 50°C. Ceci dit, contrairement aux solutions de TBAB (et à l'eau) pour lesquelles la capacité thermique est assez peu dépendant de la température, la capacité thermique du TBAB pur est une fonction linéaire (croissante) de la température (Figure 24). Les valeurs maximales et minimales de la capacité thermique du TBAB sont résumées dans le Tableau 13.

	Mesure sur TBAB pur :			
	entre 10 et 50°C		entre 17 et 40°C	
	Cp max:	Cp min:	Cp max:	Cp min:
	1547,68	1303,57	1493,45	1361,27
Variation (%):	17,12		9,26	
+ Précision appareillage mise en avant par le saphir : 3,5%				

Tableau 13 Variation de la capacité thermique du TBAB pur

Voici le nouveau bilan de nos connaissances à ce stade des expérimentations :

$$Cp_{solution} \cdot dT = \left((1-\omega_{TBAB}) \cdot Cp_{eau} + \omega_{TBAB} \cdot Cp_{TBAB} + \frac{\partial(\Delta_{mélange} H)}{\partial T} \right) \cdot dT$$

Mesuré	Connu	Mesuré	Négligeable ?
. Peut être considéré comme constant sur 17/40°C et sur 6/40°C par extension. . Fonction de ω.	. Peut être considéré comme constant sur 6/40°C.	. Dépendant de T	

Les deux courbes « $Cp_{solution}$ » et « $(1-\omega_{TBAB}) \cdot Cp_{eau} + \omega_{TBAB} \cdot Cp_{TBAB}$ » vont être tracées sur un même graphe (Figure 25). La courbe $Cp_{solution}$ est issue des mesures de la partie précédente (Figure 22). La deuxième courbe est tracée en considérant un *Cp* de l'eau constant de 4180 J/kg/K (entre 17 et 40°C) et les deux *CP* « extrêmes » (17 et 40°C) du TBAB pur. C'est pourquoi deux droites sont figurées dans la Figure 25.

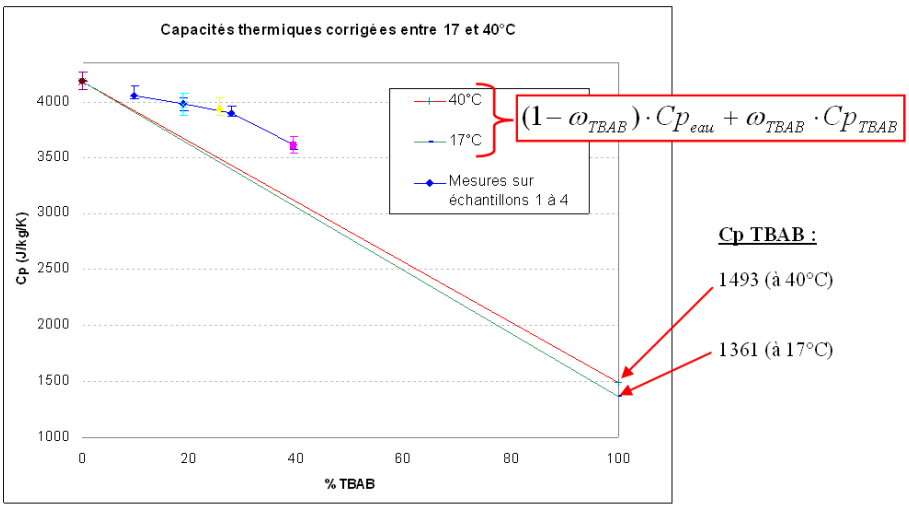


Figure 25 Comparaison des mesures effectuées et d'un modèle de mélange parfait eau/TBAB

On voit ainsi que dans les zones concentrées en TBAB (proches de 40% de TBAB), la différence est assez importante entre « $Cp_{solution}$ » et « $(1-\omega_{TBAB})\cdot Cp_{eau}+\omega_{TBAB}\cdot Cp_{TBAB}$ » (environ 19% d'écart).

Ces constatations permettent de déduire que le $\Delta_{mélange}H$ est dépendant de la température et de la fraction massique en TBAB :

$$Cp_{solution}\cdot dT=\left((1-\omega_{TBAB})\cdot Cp_{eau}+\omega_{TBAB}\cdot Cp_{TBAB}+\frac{\partial\left(\Delta_{mélange}H\right)}{\partial T}\right)\cdot dT$$

Mesuré	Connu	Mesuré	Non négligeable !
. Peut être considéré comme constant sur 17/40°C et sur 6/40°C par extension. . Fonction de ω.	. Peut être considéré comme constant sur 6/40°C.	. Dépendant de T	. Dépendant de ω et de T

Par analogie avec les autres termes du bilan enthalpique, une notion de « capacité thermique de mélange » va être ici définie :

$$d\left(\Delta_{mélange}H\right)=Cp_{mélange}\cdot dT$$

Avec $Cp_{mélange}=f(\omega_{TBAB},T)=\left.\frac{\partial\left(\Delta_{mélange}H\right)}{\partial T}\right|_{\omega_{TBAB}}$

L'équation devient alors :

$$Cp_{solution}\cdot dT=(1-\omega_{TBAB})\cdot Cp_{eau}\cdot dT+\omega_{TBAB}\cdot Cp_{TBAB}\cdot dT+Cp_{mélange}\cdot dT$$

Et donc :

$$Cp_{mélange}=Cp_{solution}-(1-\omega_{TBAB})\cdot Cp_{eau}-\omega_{TBAB}\cdot Cp_{TBAB}$$

Ainsi, à partir des mesures effectuées et de l'équation ci dessus, $Cp_{mélange}$ peut être déterminé en fonction de ω_{TBAB} et de la température :

Cp mélange		Tenpérature (°C)												
		17	19	21	23	25	27	29	31	33	35	37	39	40
x TBAB	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,097	154,25	153,31	152,58	151,55	150,64	149,51	148,38	147,26	146,07	144,82	143,30	142,08	141,43
	0,189	335,64	333,81	332,39	330,39	328,62	326,42	324,21	322,02	319,70	317,27	314,31	311,92	310,66
	0,189	328,25	326,42	325,00	323,00	321,22	319,03	316,82	314,63	312,31	309,88	306,91	304,53	303,27
	0,2556	490,18	487,71	485,78	483,08	480,68	477,71	474,72	471,76	468,62	465,33	461,33	458,11	456,40
	0,2775	499,20	496,51	494,42	491,49	488,88	485,66	482,41	479,20	475,79	472,22	467,87	464,38	462,52
	0,394	550,82	547,00	544,04	539,87	536,17	531,59	526,99	522,43	517,59	512,52	506,34	501,38	498,74
	0,394	543,77	539,95	536,99	532,82	529,13	524,54	519,94	515,38	510,54	505,47	499,29	494,33	491,69

Tableau 14 « Cp de mélange » en fonction de la température et de la fraction massique en TBAB

$Cp_{mélange}$ étant négatif, le Tableau 14 en représente la valeur absolue. Ce tableau se traduit sous forme de graphique 3D dans la Figure 26.

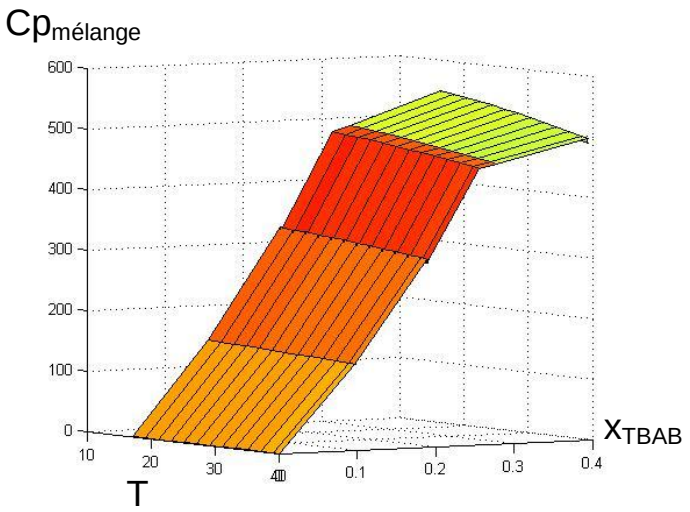


Figure 26 Valeur absolue de « Cp de mélange » en fonction de la température et de la fraction massique en TBAB

On constate ainsi que le « Cp de mélange » est d'autant plus dépendant de la température que la fraction massique en TBAB est élevée. Cependant dans les domaines de température et de fraction massique de TBAB considérés, la capacité thermique de mélange est beaucoup plus dépendante de ω_{TBAB} que de la température.

La variation d'enthalpie de mélange apparaissant ainsi comme étant un phénomène non négligeable, il a été décidé d'effectuer d'autres essais dans le but de la quantifier.

2.1.3 Mesure des variations d'enthalpie dues au mélange

Pour effectuer les mesures de variation d'enthalpie de mélange le même calorimètre (C80) que pour les mesures de capacité calorifique des solutions de TBAB a été utilisé. L'eau a été placée au fond de la capsule dont le contenant était recouvert d'un couvercle simplement posé (cf. Figure 27). La poudre de TBAB était ensuite posée sur ce couvercle. Comme pour les autres essais, la deuxième capsule est restée vide. Le corps du calorimètre destiné à accueillir les capsules est monté sur un axe de rotation qui permet de basculer alternativement l'ensemble de 180°.

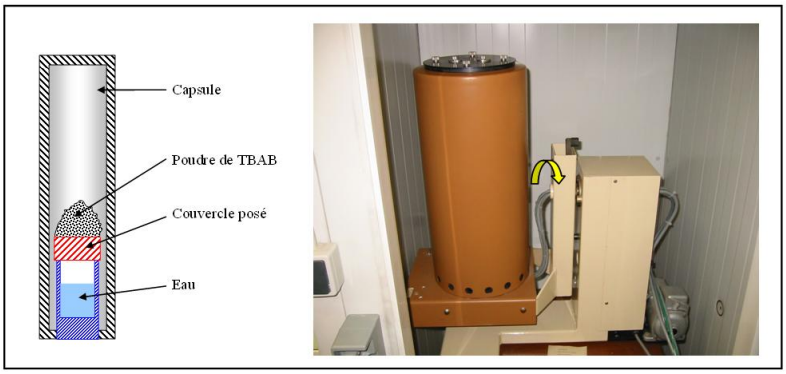


Figure 27 Mesures d'enthalpie de mélange sur calorimètre C80

Il est ainsi possible d'évaluer la variation d'enthalpie de mélange eau/TBAB en fonction de la fraction massique en TBAB (en pesant les masses de TBAB et d'eau introduites dans la capsule) et de la température (fixée par le calorimètre).

Il a été choisi d'effectuer ces essais pour les fractions massiques en TBAB suivantes : 0,1 / 0,2 / 0,3 / 0,4 et à la température de 25°C (température proche de la température ambiante et donc plus rapide à atteindre dans le calorimètre). Une fois la capsule placée dans le calorimètre, on attend que l'échantillon atteigne 25°C et que le flux de chaleur se stabilise. On déclenche alors la rotation du corps du calorimètre, ce qui aura pour effet de retourner la capsule et de permettre le mélange de l'eau et du TBAB. Le flux de chaleur est alors mesuré par le calorimètre (en mW). Cette mesure est schématisée dans la Figure 28.

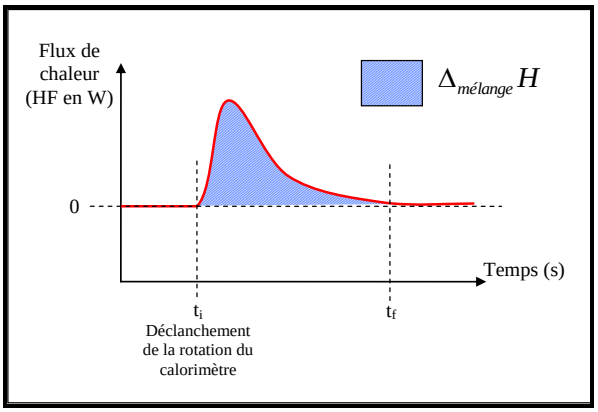


Figure 28 Résultat schématique d'une mesure de variation d'enthalpie de mélange sur calorimètre C80

La variation d'enthalpie de mélange est définie comme suit (à une température donnée):

$$\Delta_{mélange}H = \frac{\int_{t_i}^{t_f} HF \cdot dt}{m}$$

Il s'agit d'une variation d'enthalpie massique à une température et à une fraction massique en TBAB données, *m* étant la masse totale de l'échantillon (TBAB + eau). $\Delta_{mélange}H$ est donc exprimé en Joules/kg de solution.

La Figure 29 illustre les résultats des mesures à 25°C sur les échantillons de fraction massique en TBAB allant de 0,1 à 0,4 :

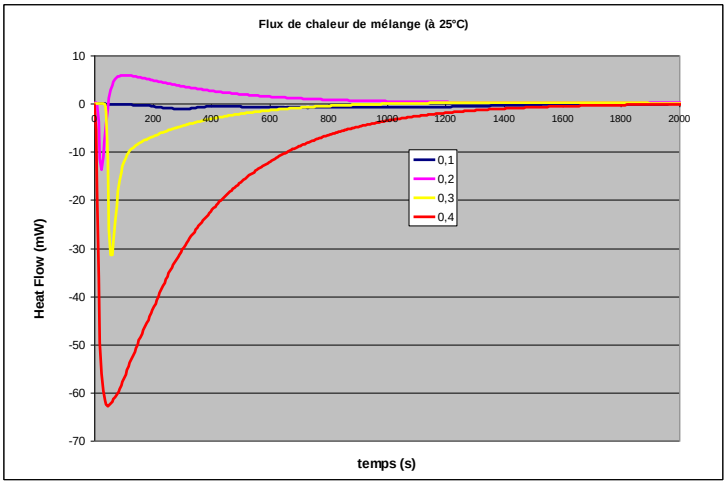


Figure 29 Flux de chaleur mesurés pour différents mélanges eau/TBAB

On constate que pour les fractions 0,1 / 0,3 et 0,4, la réaction de mélange entre l'eau et le TBAB est endothermique. L'essai à 20% de TBAB présente un pic endothermique en début de mélange puis la réaction devient exothermique. L'essai à 20% étant divergent des autres, il a été effectué une deuxième fois et des résultats similaires ont été observés. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer ce phénomène qui se produit à 20% mais nous pensons que c'est le faible niveau d'énergie dégagé par la réaction de mélange qui fait que nos résultats ne sont pas très précis.

Toutefois, les variations d'enthalpies massiques de mélange aux fractions massiques de 0,1 / 0,3 et 0,4 peuvent être déterminées par intégration (cf.Figure 30).

ω_{TBAB}	$\Delta_{mélange}H$ (mJ)	masse échantillon (g)	$\Delta_{mélange}H / m$ (J/kg)
0,1	1256	1,28721	975,75
0,2			
0,3	3675	1,6003	2296,44
0,4	23643	1,93651	12209,08

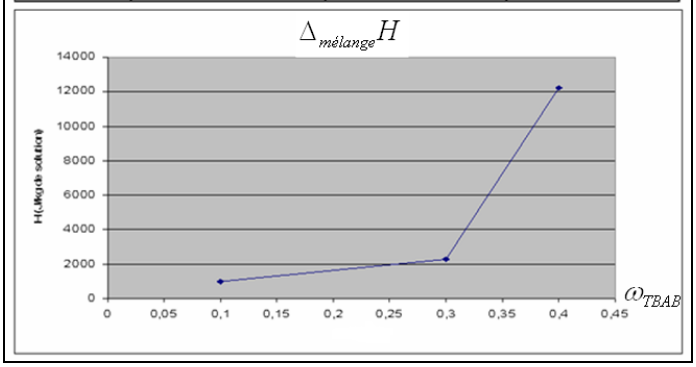


Figure 30 Enthalpies massiques de mélange eau/TBAB à 25°C

A 25°C, il semble que la réaction de mélange soit donc endothermique et croissante avec l'augmentation de la fraction massique en TBAB de 10 à 40%. Cette tendance semble s'accélérer au dessus d'une concentration de 30% (en masse) de TBAB. Cette campagne d'essais n'ayant pu être effectuée que sur une courte période à l'ENSTA, il aurait été intéressant de procéder à plus d'essais de répétitivité pour confirmer cette interprétation.

Un autre essai de mesure de variation d'enthalpie de mélange a cependant pu être effectué. En effet, afin de recouper nos estimations du $\Delta_{mélange}H$ avec celles de $Cp_{mélange}$, une autre mesure de la variation d'enthalpie de mélange pour une autre valeur de température que 25°C a été faite.

Il a été choisi d'effectuer cette mesure sur une solution concentrée à 40% de TBAB car c'est à cette concentration que le « pic endothermique » est le plus significatif (signal plus facile à intégrer). La température a quand à elle été fixée à 40°C.

Voici les résultats des mesures à 25°C et à 40°C sur deux échantillons dont la fraction massique en TBAB est de 40% :

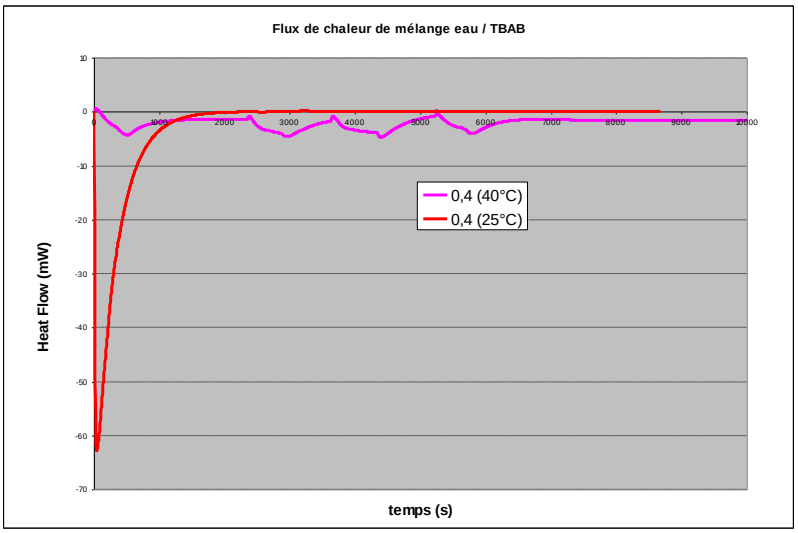


Figure 31 Flux de chaleur mesurés pour une solution à 40% de TBAB à 25 et 40°C

ω_{TBAB}	Température	$\Delta_{mélange}H$ (mJ)	masse échantillon (g)	$\Delta_{mélange}H/m$ (J/kg)
0,4	25°C	23643	1,6003	2296,44
0,4	40°C	16891	1,89367	8919,72
		38238		20192,54

Tableau 15 Enthalpies massiques de mélange pour une solution à 40% de TBAB à 25 et 40°C

Cet essai n'a pu être effectué qu'une seule fois. L'allure de la courbe (cf. courbe rose sur la Figure 31) ne se stabilisant pas à un flux de chaleur nul, le retournement du corps du calorimètre a été redémarré plusieurs fois. Nous pensons qu'il s'agit peut être d'un mauvais mélange entre l'eau et le TBAB. Quoi qu'il en soit, la courbe obtenue est difficile à intégrer car la fin de la réaction de mélange n'est pas évidente à déterminer. C'est pourquoi le Tableau 15 mentionne deux valeurs de variation d'enthalpie massique de mélange qui correspondent à l'intervalle d'incertitude lié à l'intégration de cette courbe. Ainsi, on remarque que la variation d'enthalpie massique de mélange d'une solution aqueuse concentrée à 40% de TBAB à 40°C est comprise entre environ 9 et 20 kJ/kg ce qui est très imprécis.

Ces valeurs donnent, pour une température variant de 25 à 40°C et pour un kilogramme de solution concentrée à 40% de TBAB :

$$6623 \leq \Delta_{mélange}H(40°C) - \Delta_{mélange}H(25°C) \leq 17896 \text{ (en J/kg)}$$

Si nous comparons cette valeur à celle estimée précédemment :

$$Cp_{solution} \cdot \Delta T = (1-\omega_{TBAB}) \cdot Cp_{eau} \cdot \Delta T + \omega_{TBAB} \cdot Cp_{TBAB} \cdot \Delta T + \frac{\Delta(\Delta_{mélange}H)}{\Delta T} \cdot \Delta T$$

Avec, entre 25 et 40°C et à 40% de TBAB :

$Cp_{solution}$ = 3618

ΔT = 40-25

ω_{TBAB} = 0,4

Cp_{eau} = 4180

Cp_{TBAB} = 5,8455.T+1258 (température en °C)

Cp_{TBAB} etant plus exactement considéré comme fonction de T on a :

$$Cp_{solution} \cdot \Delta T = (1-\omega_{TBAB}) \cdot Cp_{eau} \cdot \Delta T + \omega_{TBAB} \cdot \int_{25}^{40} (Cp_{TBAB} \cdot dT) + \Delta(\Delta_{mélange} H)$$

$$\Delta(\Delta_{mélange} H) = (\omega_{TBAB} - 1) \cdot Cp_{eau} \cdot \Delta T - \omega_{TBAB} \cdot \int_{25}^{40} (Cp_{TBAB} \cdot dT) + Cp_{solution} \cdot \Delta T$$

$$\Delta_{mélange} H(40°C) - \Delta_{mélange} H(25°C) = (0.4-1) \cdot 4180 \cdot (40-25) - 0.4 \cdot \int_{25}^{40} (5.8455 \cdot T + 1258 \cdot dT) + 3618 \cdot (40-25)$$

$$\Delta_{mélange} H(40°C) - \Delta_{mélange} H(25°C) = 7962 \text{ (en J/kg)}$$

Cette valeur se trouve bien dans l'intervalle calculé via les essais de mesure de variation d'enthalpie de mélange ($6623 \leq \Delta_{mélange} H(40°C) - \Delta_{mélange} H(25°C) \leq 17896$). D'autres essais de mesure de variation d'enthalpie de mélange permettraient d'affiner ces résultats mais cela confirme toutefois que les mesures de capacités thermiques effectuées ici sur des solutions de TBAB mettent en avant une enthalpie créée par le mélange non négligeable.

Remarque :

Les mesures de variation d'enthalpie dues au mélange s'effectuant ici entre une poudre de TBAB pur (donc solide) et de l'eau, cette variation d'enthalpie de mélange peut se décomposer comme suit :

$$\Delta_{mélange} H(T) = \Delta_{fusion} H(T) + \Delta_{dilution} H(T)$$

$\Delta_{fusion} H(T)$ étant la variation d'enthalpie due à la fusion du TBAB pur solide. Il aurait donc été intéressant de procéder à des mesures de variation d'enthalpie due à la dilution. Ces mesures pourraient consister à diluer une solution de TBAB avec un apport d'eau en mesurant le flux de chaleur induit. Ceci permettrait de savoir si c'est le phénomène de « fusion » ou de dilution qui est prépondérant dans la réaction de mélange.

2.1.4 Bilan sur un sorbet d'hydrates de TBAB

2.1.4.1 La capacité thermique d'une solution de TBAB à saturation

La variation d'enthalpie du sorbet peut donc être décomposée de la manière suivante :

$$\Delta^{T1 \to T2} H_{coulis} = \Delta_{fusion\ \ hydrate} H + \Delta^{T1 \to T2} H_{hydrate} + \Delta^{T1 \to T2} H_{solution\ \ liquide}$$

$$H_{solution\ \ liquide} = H_{eau} + H_{TBAB} + \Delta_{mélange} H$$

$$\Delta_{mélange} H = \Delta_{fusion\ \ TBAB} H + \Delta_{dilution} H$$

Cependant, le but de cette étude n'étant pas de décrire finement les effets du mélange du TBAB et de l'eau mais simplement de comparer l'impact des chaleurs sensibles et latente du coulis sur son énergie, l'équation suivante va être considérée :

$$\Delta^{T_1 \to T_2} H_{coulis} = \int_{T_1}^{T_2} \left[x_h \cdot Cp_{hydrate} + (1 - x_h) \cdot Cp_{liquide} \right] \cdot dT - \left[x_h(T_2) - x_h(T_1) \right] \cdot L$$

Pour cela, nous retiendrons les résultats de la partie 2.1.1 qui concernent la capacité thermique de la fraction liquide :

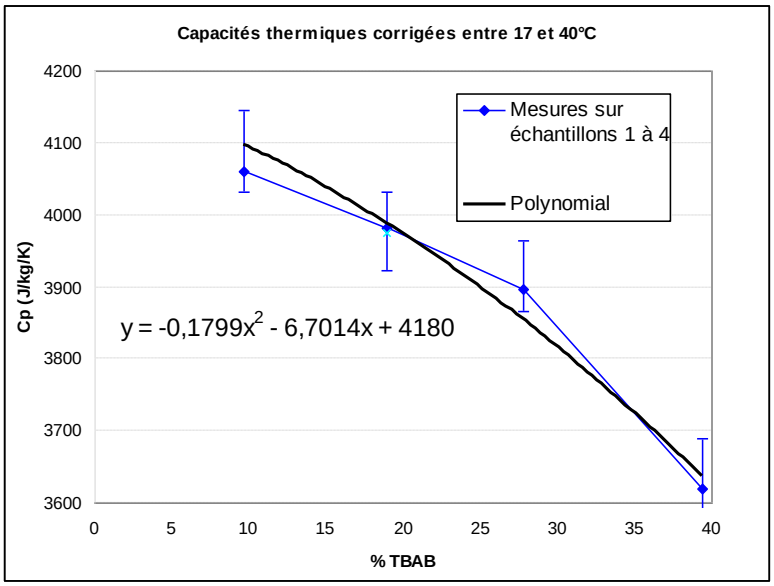


Figure 32 Capacités thermiques des solutions liquides de TBAB, courbe de tendance

On considère que le *Cp* de la fraction liquide est indépendant de la température entre 6 et 40°C et donc valable sur la courbe de saturation. Le *Cp* de la solution résiduelle (cette dernière ayant une concentration donnée par la courbe de liquidus) sera donc donné par sa concentration en TBAB car assimilé à la courbe de tendance obtenue suivante (cf. Figure 32) :

$$Cp_{solution \quad de \quad TBAB} = -0{,}1799 \cdot (\%_{TBAB})^2 - 6{,}7014 \cdot (\%_{TBAB}) + 4180$$

Avec $\%_{TBAB}$ en % et *Cp* en J/kg/K.

Même si le fait d'avoir choisi d'assimiler nos points expérimentaux à une courbe de tendance d'ordre de 2 est discutable, on constate sur la Figure 32 que cette dernière est contenue dans les intervalles d'incertitude de nos mesures. En outre, le Tableau 16 montre que cette courbe de tendance donne des résultats en bon accord avec les mesures expérimentales (pourcentages d'erreur inférieurs à 1%).

%TBAB	CP expérimentales (J/kg/K)	Cp calculées (J/kg/K)	% d'erreur
39,4	3616,50	3636,70	0,56
27,75	3896,74	3855,50	1,06
18,9	3978,92	3989,08	0,26
9,7	4060,51	4098,07	0,92
0	4179,64	4180,00	0,01

Tableau 16 Comparaison entre les capacités thermiques expérimentales et celle de la courbe de tendance

Une récente publication de l'industriel JFE Engineering (OGOSHI, 2010) fait état de quelques valeurs de capacités thermiques de solutions de TBAB :

	14.0wt%		21.5wt%	
	10°C	15°C	10°C	15°C
Density [kg/m³]	1013	1012	1022	1020
Specific heat [kJ/kgK]	4.07	4.07	4.06	4.06

Tableau 17 Propriétés thermiques de solutions de TBAB (OGOSHI, 2010)

Pour les deux solutions étudiées (14 et 21,5% de TBAB), on constate que ces résultats n'établissent pas non plus une dépendance de la capacité thermique en fonction de la température (pour une plage de température réduite, ici entre 10 et 15°C). À 14 et 21,5%, la société JFE nous renseigne sur une capacité thermique de respectivement 4,07 et 4,06 kJ/kg/K alors que notre équation nous donne 4,05 et 3,96 kJ/kg/K. Une autre publication récente (MA, 2010) donne une capacité massique de 4,03 kJ/kg/K pour une solution concentrée à 10% de TBAB et à 15°C. Nos résultats sont donc comparables à ceux de la littérature.

2.1.4.2 L'énergie d'un sorbet d'hydrates de TBAB

Un exemple qui permettra de voir si les chaleurs sensibles sont négligeables ou pas devant la chaleur latente de fusion des hydrates va maintenant être étudié:

On considère 1 kg de solution de TBAB concentrée initialement à 35% (massique). Cette solution est refroidie jusqu'à 10°C et sera donc à l'état diphasique (formation d'hydrates de type A uniquement). Les quantités de chaleur mises en jeu dans le cas d'un « réchauffement » (dans le domaine diphasique) de cette quantité de sorbet passant de 10 à 12°C (cf. Figure 33) vont être évaluées comme suit :

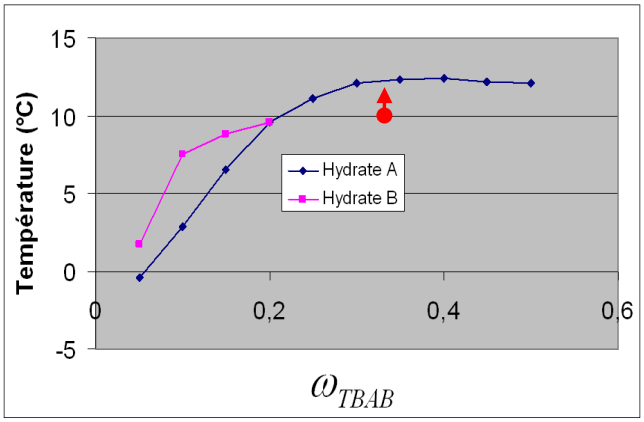


Figure 33 Réchauffement d'un sorbet initialement concentré à 35% de TBAB

Pour une concentration initiale de 35% de TBAB et à 10°C, le diagramme de phase et la loi des moments donnent les caractéristiques suivantes (cf. Partie 1.2.3 et Partie 3.2.8) :

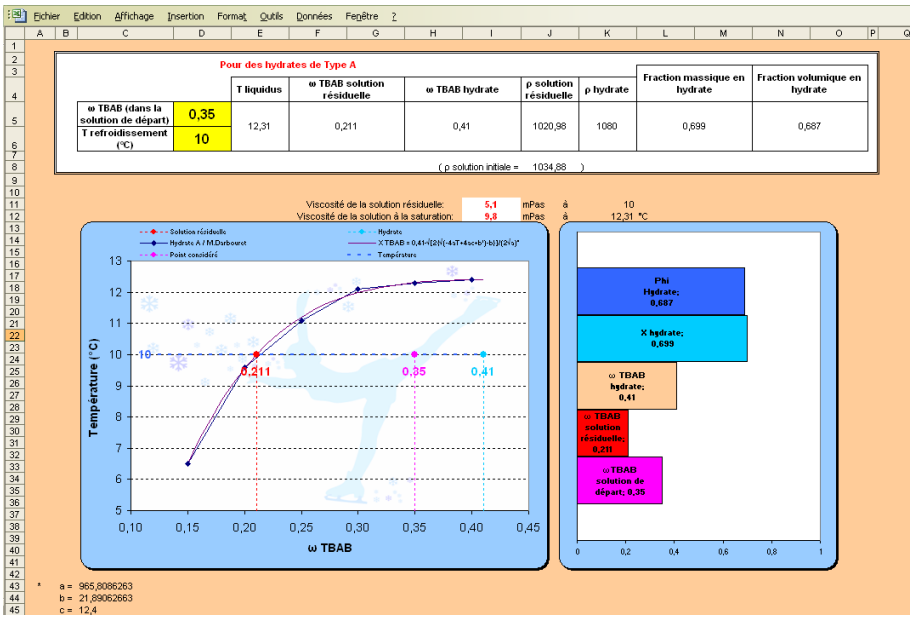


Figure 34 Caractéristiques d'un sorbet initialement concentré à 35% de TBAB à 10°C

Température : 10°C
Concentration en TBAB de la solution résiduelle : 21,1%
Fraction massique en hydrates : 69,9%

Pour le même sorbet mais à 12°C :

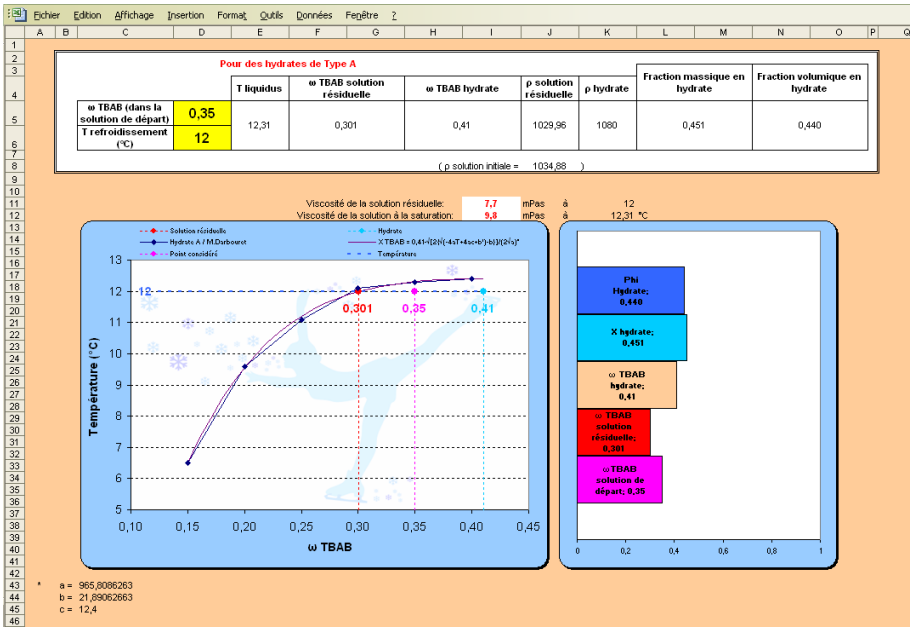


Figure 35 Caractéristiques d'un sorbet initialement concentré à 35% de TBAB à 12°C

Température : 12°C
Concentration en TBAB de la solution résiduelle : 30,1%
Fraction massique en hydrates : 45,1%

Pour 1 kg de sorbet passant de 10 à 12°C on aura donc :

$$\Delta^{T1\to T2}H_{coulis} = \Delta_{fusion\ \ hydrate}H + \Delta^{T1\to T2}H_{hydrate} + \Delta^{T1\to T2}H_{solution\ \ liquide}$$

Avec :

- $\Delta_{fusion\ \ hydrate}H = quantité\ \ d'hydrates\ \ fondue\ L$

$$\Delta_{fusion\ \ hydrate}H = (0{,}699 - 0{,}451)\cdot L$$

$$\Delta_{fusion\ \ hydrate}H = (0{,}699 - 0{,}451)\cdot 193\cdot 10^3 = 47830\ \text{J/kg}$$

Remarque : *L* est considérée comme étant indépendante de *T*, la bibliographie ne mentionnant pas de dépendance de la chaleur latente de changement de phase à la température (OBATA, 2003 et OYAMA, 2005).

- $\Delta^{T1\to T2}H_{solution\ \ liquide} = \int_{10}^{12}(1-x_h)\cdot Cp_{liquide}\cdot dT$

$$\Delta^{T1\to T2}H_{solution\ \ liquide} \approx (1-\bar{x}_h)\cdot\int_{10}^{12}Cp_{liquide}\cdot dT$$

Avec $\bar{x}_h$ la fraction massique moyenne d'hydrates entre 10 et 12°C

$$\Delta^{T1\to T2}H_{solution\ \ liquide} \approx \left(1-\frac{(0.699+0.451)}{2}\right)\cdot\int_{10}^{12}Cp_{liquide}\cdot dT$$

Avec
$Cp_{liquide} = f(\omega_{TBAB}$ *dans la solution résiduelle)*
$Cp_{liquide} = -0{,}1799\cdot(\%_{TBAB})^2 - 6{,}7014\cdot(\%_{TBAB}) + 4180$ et ω_{TBAB} dans la solution résiduelle = *f(T)*, donc $Cp_{liquide} = f(T)$ (voir plus de détail en Annexe 2).

$$\Delta^{10\to 12}H_{solution\ \ liquide} \approx 3317\ \text{J/kg}$$

Si on cherche maintenant à intégrer plus finement la même expression :
$\Delta^{T1\to T2}H_{solution\ \ liquide} = \int_{10}^{12}(1-x_h)\cdot Cp_{liquide}\cdot dT$, nous sommes amenés à exprimer « x_h » ($x_{hydrates}$) en fonction de la température :

Comme expliqué dans la Partie 3.2.8, la Figure 34 et la Figure 35 considèrent les relations suivantes entre la fraction massique en TBAB (sur la courbe d'équilibre) et la température (pour des hydrates de type A) :

$$T = -a\cdot(\omega_{TBAB} - 0{,}41)^4 - b\cdot(\omega_{TBAB} - 0{,}41)^2 + c$$

Et réciproquement:

a) $\omega_{TBAB} = 0{,}41 - \dfrac{\sqrt{2\cdot\left(\sqrt{-4\cdot a\cdot T + 4\cdot a\cdot c + b^2} - b\right)}}{2\cdot\sqrt{a}}$ (sur notre domaine d'étude de ω_{TBAB})

Avec :
a = 965,8086263214
b = 21,8906266289
c = 12,4

Enfin, nous avons la relation suivante entre la fraction massique en hydrate et la fraction massique en TBAB (loi des moments) :

$$x_h = \frac{\omega_{TBAB\ \ dans\ \ la\ \ solution\ \ de\ \ départ} - \omega_{TBAB\ \ dans\ \ la\ \ solution\ \ résiduelle}}{\omega_{TBAB\ \ dans\ \ l'hydrate} - \omega_{TBAB\ \ dans\ \ la\ \ solution\ \ résiduelle}} = \left(\frac{\omega_i - \omega_{srl}}{\omega_n - \omega_{srl}} \right)$$

Soit dans ce cas :

b) $$x_h = \frac{0{,}35 - \omega_{TBAB\ \ dans\ \ la\ \ solution\ résiduelle}}{0{,}41 - \omega_{TBAB\ \ dans\ \ la\ \ solution\ résiduelle}}$$

En injectant la relation a) dans la relation b), nous obtenons bien une relation du type $x_h=f(T)$.

L'expression suivante a ainsi pu être plus finement intégrée :

$\Delta^{T1\to T2} H_{solution\ \ liquide} = \int_{10}^{12} (1 - x_h\{T\}) \cdot Cp_{liquide}\{T\} \cdot dT$ (cf. Annexe 2), ce qui donne le résultat suivant :

$$\Delta^{10\to 12} H_{solution\ \ liquide} = 2920 \text{ J/kg}$$

Le résultat de cette intégration est à comparer à celui de la précédente (3317 J/kg), soit une erreur d'environ 13% si on considère une fraction massique moyenne en hydrates.

- $\Delta^{T1\to T2} H_{hydrate} = \int_{10}^{12} x_h \cdot Cp_{hydrate} \cdot dT$

$$\Delta^{T1\to T2} H_{hydrate} \approx \bar{x}_h \cdot Cp_{hydrate} \cdot \Delta T$$

$$\Delta^{T1\to T2} H_{hydrate} \approx \frac{(0{,}699 + 0{,}451)}{2} \cdot Cp_{hydrate} \cdot \Delta T$$

Bien que fonction de la température, la capacité thermique de l'hydrate sera considéré comme constante entre 10 et 12°C et égal à 2605 J/kg/K (OYAMA, 2005).

TBAB hydrate specific heats at various temperatures

Type A	
Temperature (°C)	Specific Heat (J/g K)
−20.0	1.859
−15.0	2.001
−10.0	2.130
−5.0	2.251
0.0	2.368
5.0	2.484
10.0	2.605

Tableau 18 Capacités thermiques des hydrates de TBAB de type A en fonction de la température (OYAMA, 2005)

$$\Delta^{10\to 12} H_{hydrate} \approx \frac{(0{,}699 + 0{,}451)}{2} \cdot 2605 \cdot 2 = 2996 \text{ J/kg}$$

Ici aussi, en prenant $x_{hydrate} = f(T)$, (cf. Annexe 2), on a (toujours en considérant $Cp_{hydrates}$ constant) :

$$\Delta^{10\to12} H_{hydrate} = \int_{10}^{12} x_h\{T\} \cdot Cp_{hydrate}\{T\} \cdot dT$$
$$\Delta^{10\to12} H_{hydrate} = 3259 \text{ J/kg}$$

Le résultat de cette intégration est à comparer à la précédente (2996), soit une erreur d'environ 8% si on considère une fraction massique moyenne en hydrates.

On a donc :

$$\Delta^{10\to12} H_{coulis} = \Delta_{fusion \quad hydrate} H + \Delta^{10\to12} H_{hydrate} + \Delta^{10\to12} H_{solution \quad liquide}$$

Avec :

$$\Delta_{fusion \quad hydrate} H = 47830 \text{ J/kg}$$
$$\Delta^{10\to12} H_{hydrate} = 2920 \text{ J/kg}$$
$$\Delta^{10\to12} H_{solution \quad liquide} = 3259 \text{ J/kg}$$

Ce qui se traduit sous forme de graphe dans la Figure 36 :

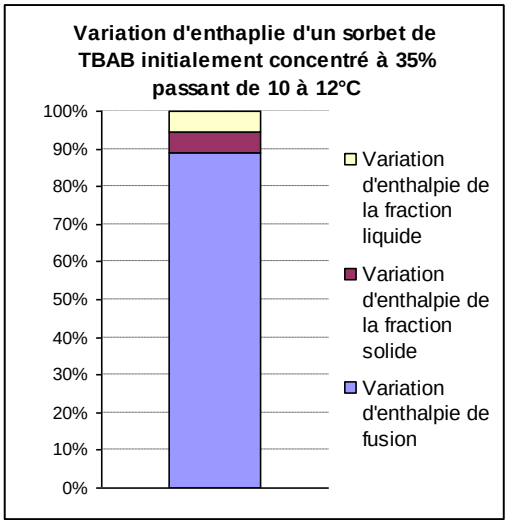


Figure 36 Variations d'enthalpie d'un sorbet d'hydrates de TBAB

Ces résultats confirment que la fusion des hydrates représente bien la plus grande partie de l'énergie générée (ou consommée) par un changement de température du sorbet (environ 90%). Cependant, dans cet exemple, les chaleurs sensibles des phases liquides et solides ne peuvent pas être considérées comme négligeables (environ 5% chacune).

Si on étend cet exemple au cas général suivant :

Concentration initiale en TBAB : 0,35
Température initiale du sorbet : T1 comprise entre 10 et 11°C
Température finale du sorbet : T2 comprise entre 11 et 12°C
On obtient le graphique suivant :

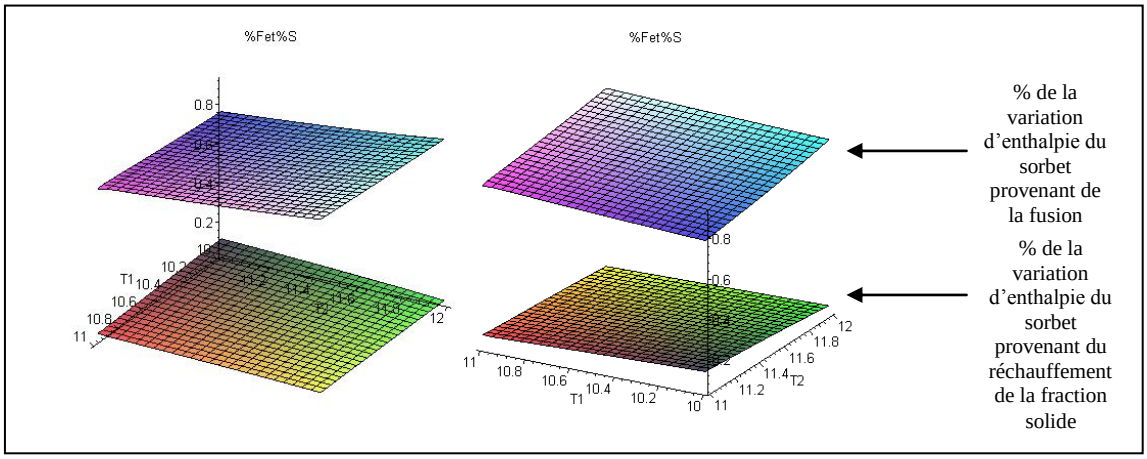


Figure 37 Répartition de la variation d'enthalpie d'un sorbet de TBAB

La Figure 37 représente sous deux angles différents un graphique en 3 dimensions :
En abscisse et ordonné figurent les températures T1 et T2. L'axe Z concerne quant à lui le pourcentage que représentent les variations d'enthalpie provoquées par la fusion des hydrates et par l'augmentation de température de la phase solide. La résolution des équations a été réalisée avec Maple (Annexe 2).

Ce graphique confirme ce qu'on observait pour l'exemple précédent : entre 80 et 90% de la variation d'enthalpie d'un sorbet provient de la fonte des hydrates. Les deux parties sensibles (variation de température du liquide et du solide) des deux phases représentent quand à elles entre 5 et 10% chacune de la variation d'énergie totale. Pour de faible variation de température, et pour un mélange initial proche de la congruence (ce qui est le cas sur le prototype), la fusion des hydrates représente environ 90% de la variation d'enthalpie du sorbet. Nous verrons dans la Partie 5.5.3 que c'est pour cette raison que la chaleur latente de fusion des hydrates sera majorée de 10%.

2.2 Viscosité des solutions liquides de TBAB

Dans le cadre de la modélisation (Partie 5), il est nécessaire de connaître la viscosité des solutions liquides de TBAB. La littérature ne mentionne pas de données systématiques de la viscosité en fonction de la concentration en TBAB et de la température. Une campagne d'essais visant à obtenir ces caractéristiques a donc été effectuée.

2.2.1 L'appareillage

Pour ces essais un rhéomètre rotatif à cylindres coaxiaux de marque ThermoHaake « RotoVisco 1 TCL/Z» a été utilisé :

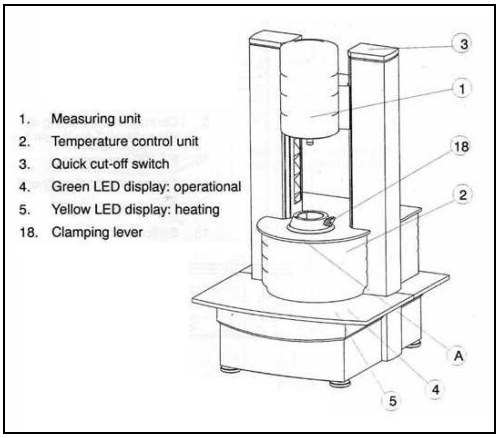


Figure 38 Viscosimètre « RotoVisco 1 TCL/Z»

Cet appareil est muni d'un cryostat (eau) qui permet de contrôler la température de l'échantillon. L'échantillon est placé dans un « stator » lui-même placé dans la partie 18 solidaire du bâti de l'appareil (Figure 38). Un rotor est quant à lui vissé sur l'arbre du moteur de la partie 1.
Plusieurs rotors et stators sont disponibles pour cet appareil. Parmi ceux dont nous disposons, un stator de type « double gap cylinder » (DG43) a été choisi. Il semble être celui le plus adapté à des mesures de viscosité proches de celle de l'eau. Le rotor et le stator sont schématisés dans la Figure 39.

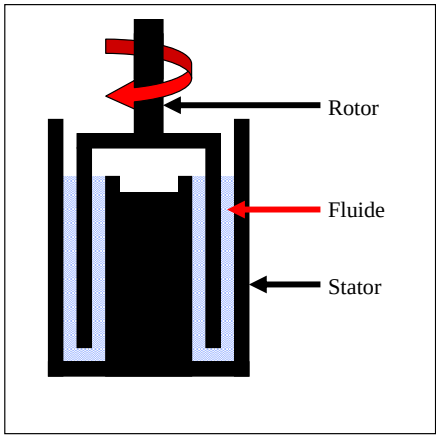


Figure 39 Schéma de la cellule du viscosimètre

A 20°C, l'eau possède une viscosité d'environ 1 mPa.s (WEAST, 1987). La gamme de mesure fournie par le fabricant du couple rotor/stator choisi est signifiée dans la Figure 40 :

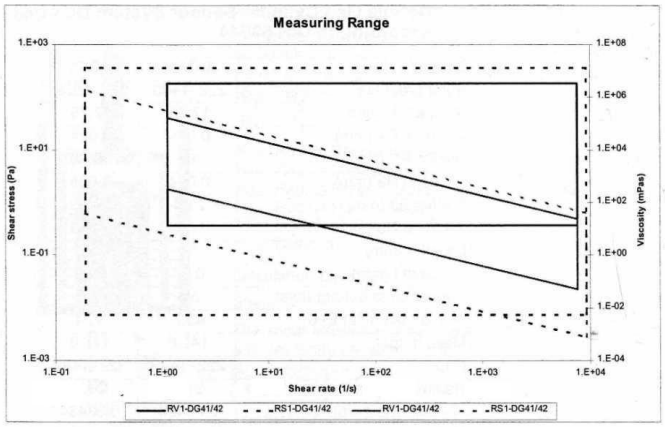


Figure 40 Gamme de mesure du viscosimètre

Le rotor utilisé (DG43) ne figure pas sur ce graphe. Néanmoins, c'est le seul type de géométrie dont nous disposons qui semble être en mesure de mesurer des viscosités de l'ordre celle de l'eau.

Le rhéomètre mesure deux paramètres : le couple exercé sur le rotor et sa vitesse de rotation.
La contrainte de cisaillement τ est proportionnelle au couple C : $\tau = B \cdot C$
Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est proportionnel à la vitesse de rotation Ω : $\dot{\gamma} = F \cdot \Omega$
Avec B et F des constantes dépendantes uniquement de la géométrie du rotor et du stator.
La viscosité est le rapport de la contrainte de cisaillement et du taux de cisaillement :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Une première série de mesure a été effectuée sur de l'eau afin de vérifier les résultats de l'appareillage.
Une température consigne de 20°C a été programmée et le taux de cisaillement était variable linéairement de 0 à 900 s^{-1} :

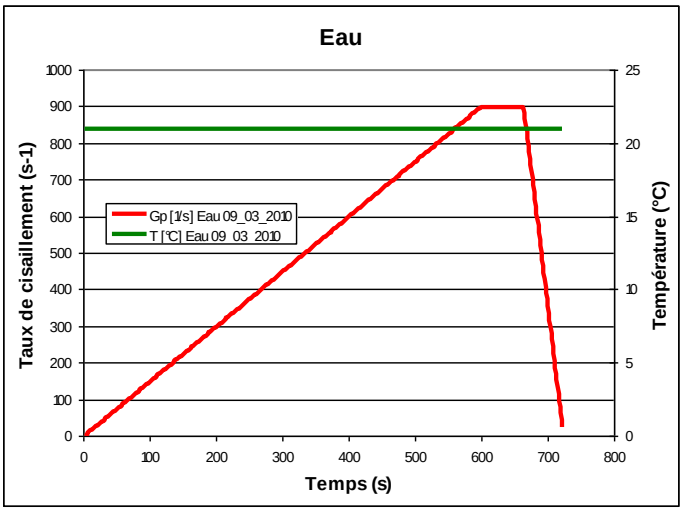


Figure 41 Paramètres internes du viscosimètre

On constate tout d'abord qu'il y a un léger décalage entre la température consigne imposée au cryostat et la température mesurée au niveau de l'échantillon (21°C pour une consigne de 20°C).

Voici maintenant les résultats obtenus concernant la viscosité :

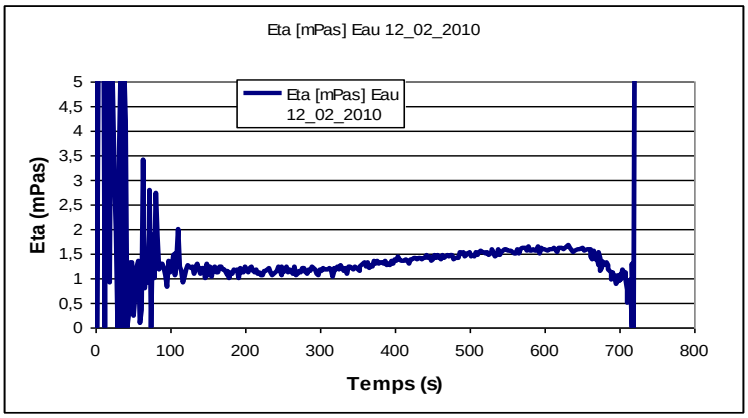


Figure 42 Essais de mesures de viscosité de l'eau

On constate sur la Figure 42 que pour de faibles taux de cisaillement (< 150 s^{-1}) les mesures de viscosité sont très perturbées et donc pas exploitables. Pour un taux de cisaillement compris entre 150 et 500 s^{-1}, la viscosité semble constante alors qu'elle est légèrement croissante entre 500 et 900 s^{-1}. L'eau étant un fluide newtonien, on ne devrait pas observer cette dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Néanmoins, la variation reste assez faible et on peut penser que l'eau est dans la « limite basse » de la gamme de l'appareillage, ce qui rend peut être les résultats peu précis. Pour la même raison, il est à noter qu'à t = 300 s, on a une viscosité d'environ 1,185 mPa.s tandis que la littérature nous donne (à 21°C) 0,9779 mPa.s (WEAST, 1987).

Un essai avec des solutions de TBAB a ensuite été effectué afin de voir si le phénomène de croissance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement était toujours visible sur les résultats.

Pour les mêmes conditions opératoires que précédemment (température et rampe de montée du taux de cisaillement), pour une solution de TBAB concentrée à 8,14% (donc a priori plus visqueuse que l'eau) la courbe suivante est obtenue :

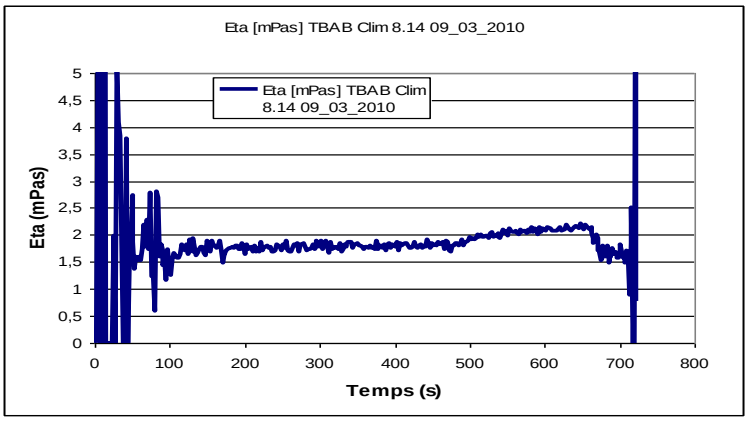


Figure 43 Essais de mesures de viscosité sur une solution de TBAB

Comme prévu la viscosité de la solution de TBAB est supérieure à celle de l'eau. Sa dépendance au taux de cisaillement apparaît moindre que dans le cas de l'eau. Ceci est nous semble-t-il dû au fait que pour des viscosités plus élevées, notre appareillage travaille dans sa gamme de mesure. Les autres essais, à concentration en TBAB plus élevée ont confirmé cela. Il semble donc que les solutions de TBAB se comportent comme des fluides Newtoniens (viscosité indépendante du taux de cisaillement). Malgré l'imprécision du matériel de mesure quant à l'évaluation de la viscosité de l'eau, les essais suivants ont été effectués dans la gamme de l'appareillage et leurs résultats donnent une bonne idée de la tendance générale de la dépendance de la viscosité.

2.2.2 Les échantillons

Deux types d'échantillons ont été préparés à des concentrations proches de 10, 20, 30 et 40% de TBAB.

Les échantillons dits « de laboratoire » ou « labo » ont été préparés à l'aide de TBAB pur dissout dans de l'eau distillée. Les échantillons dits « clim' » proviennent de la solution contenue dans la cuve de stockage du prototype (solution de TBAB industrielle à 75% diluées à l'eau du robinet, cf. Partie 1.2.2). Ils sont répertoriés dans le Tableau 19.

Echantillons :	« Labo »	« Clim' »
% de TBAB Mesures effectuées par indice de réfraction selon M. Darbouret, (DARBOURET, 2005)	9,27	8,14
	18,25	19,21
	28,65	26,40
	37,64	39,90

Tableau 19 Les échantillons de mesure de viscosité

Un taux de cisaillement constant de 400 s^{-1} et une rampe de température allant de 20 à 2°C (en consigne) ont été choisis pour cette campagne d'essais :

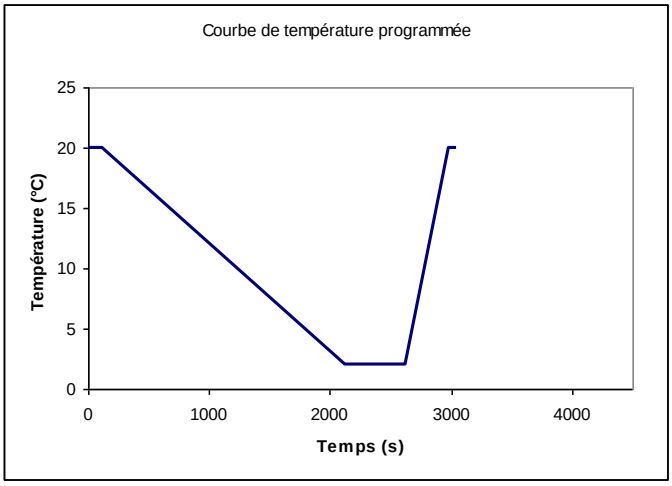


Figure 44 Courbe de température imposée par le viscosimètre

On remarque sur la Figure 44 que la consigne de température est suivie d'un « palier de stabilisation » à 2°C puis d'une remontée rapide à 20°C (afin de permettre à l'appareil d'être dans les bonnes conditions de température pour l'essai suivant).

Afin de vérifier si la courbe de descente en température n'était pas trop rapide (passage de 20 à 2°C en 2000 s, soit environ 0,5°C/min) deux tests similaires ont été effectués : l'un répondant à la courbe de température de la Figure 44 et l'autre à celle de la Figure 45 :

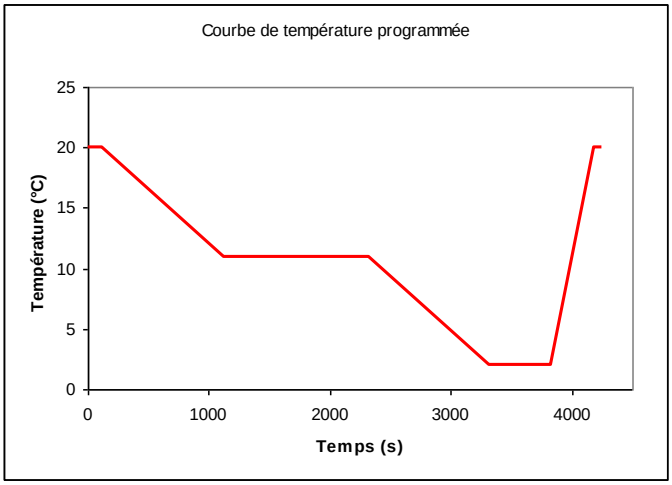


Figure 45 Courbe de température avec pallier imposée par le viscosimètre

Un palier de 1200 s à 11°C (Figure 45) a été placé pour voir si la courbe de viscosité était maintenue constante durant cette période.
Voici les résultats des deux expériences menées sur un échantillon de type « Clim' » concentré à 26,4% :

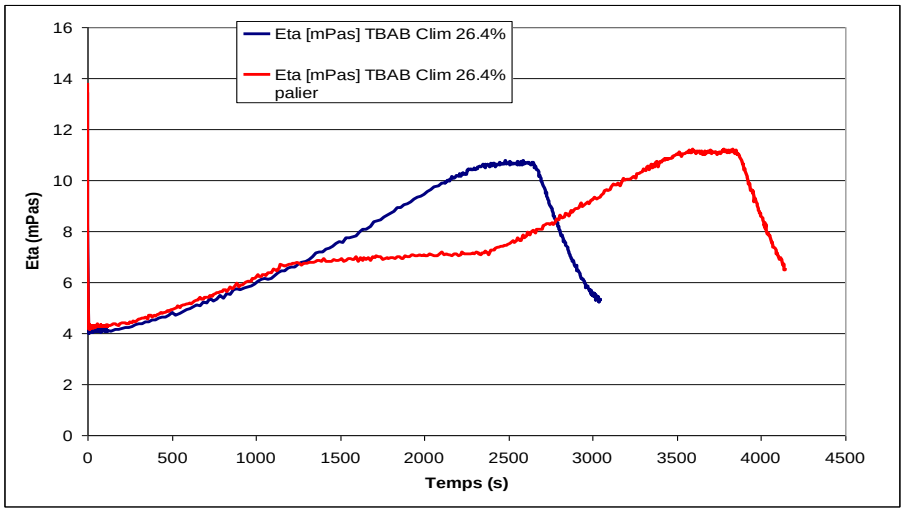


Figure 46 Vérification de la cohérence de la vitesse de baisse de température du viscosimètre

Durant le palier de 11°C (valeur consigne), la viscosité augmente peu. Lorsque la température se remet à décroître (de 11 à 2°C en consigne) la courbe de viscosité suit une trajectoire similaire à celle de l'essai sans palier à 11°C (Figure 46). La vitesse de baisse de température semble donc convenir pour observer une bonne concordance entre la viscosité et la température associée à chaque instant de l'essai.
En outre, les légères différences observées sur les deux courbes de la Figure 46 sont comparables à celles observées lors d'un essai de répétitivité (échantillon de type « Clim' » concentré à 8,14%, cf. Figure 47) :

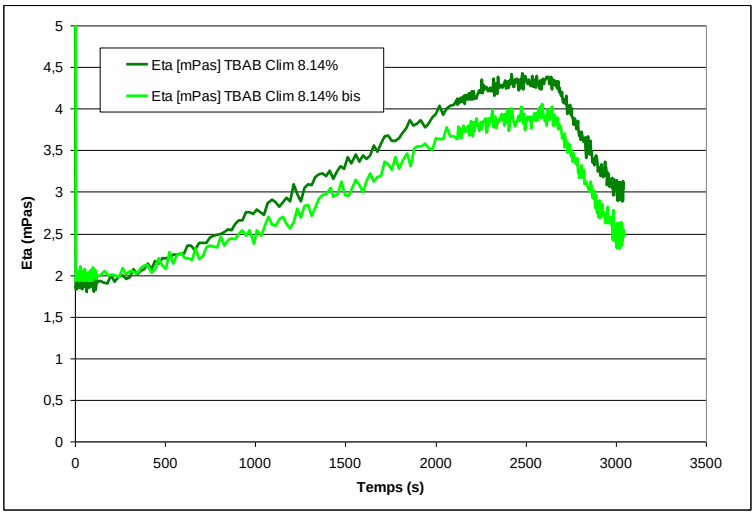


Figure 47 Vérification de la cohérence des résultats sur deux essais similaires

On observe que les résultats sont, pour des essais de répétitivité, comparables à environ 10% près.

Voici maintenant un graphe dans lequel sont réunies toutes les expériences pour les différents échantillons :

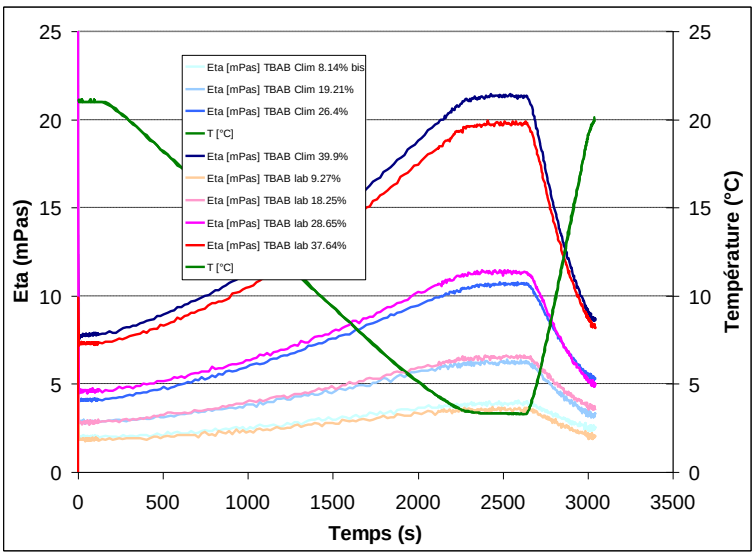


Figure 48 Mesures de viscosité, ensemble des résultats des expériences sur les échantillons

On observe tout d'abord que pour une consigne d'abaissement de température entre 20 et 2°C, la température mesurée variait entre 21 et 3,3°C (courbe verte sur la figure ci-dessus). Comme nous l'avons vu, les résultats ont une précision d'environ 10%. Ceci ne permettra pas de tirer de conclusion sur l'influence du type d'échantillon (« Clim » ou « Labo »). Il apparaît cependant que provenant du prototype de climatisation ou du laboratoire, les solutions de TBAB ont une viscosité similaire (pour des concentrations en TBAB comparables).

2.2.3 Interprétation des résultats

A partir des courbes de la Figure 48, on peut choisir de tracer la viscosité en fonction de la température (entre 4 et 21°C, *i.e.* entre 120 et 2120 s) :

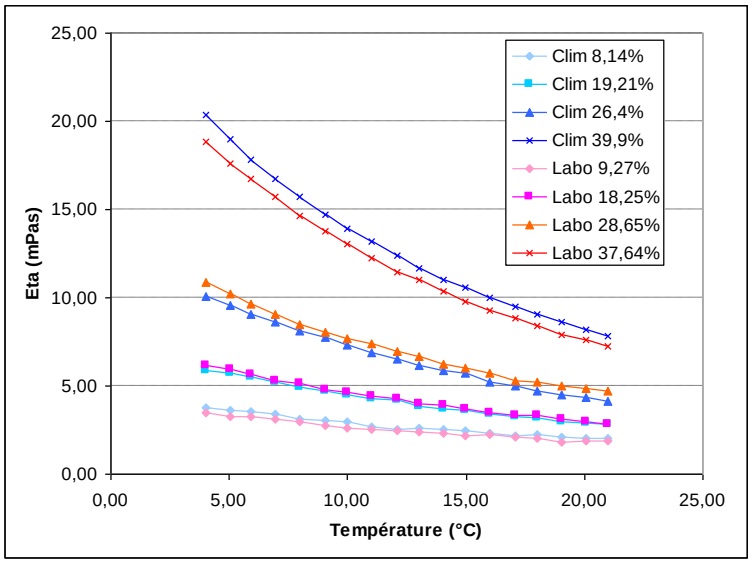


Figure 49 Viscosité des solutions de TBAB en fonction de la température

De manière générale on peut dire que plus la concentration en TBAB est élevée, plus la viscosité l'est également. Plus la température est basse et plus la viscosité est importante. Enfin, plus la concentration en TBAB est élevée, plus la température a de l'influence sur la viscosité.

Voici les résultats sous la forme de graphiques 3D où la viscosité est exprimée en fonction de la concentration en TBAB et de la température :

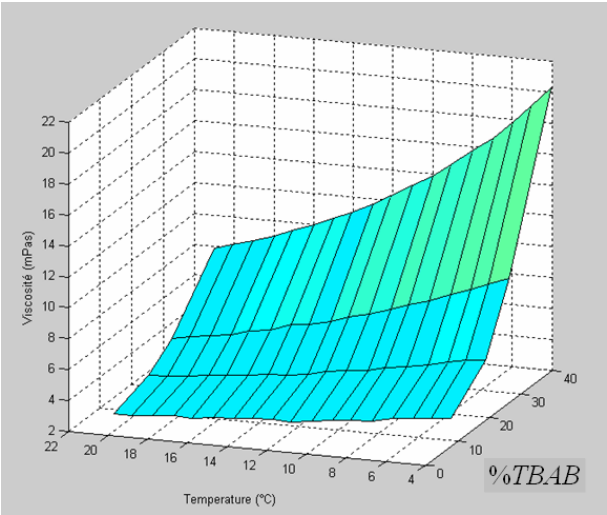


Figure 50 Viscosité des solutions en fonction de la température et de la fraction massique en TBAB, échantillons « clim »

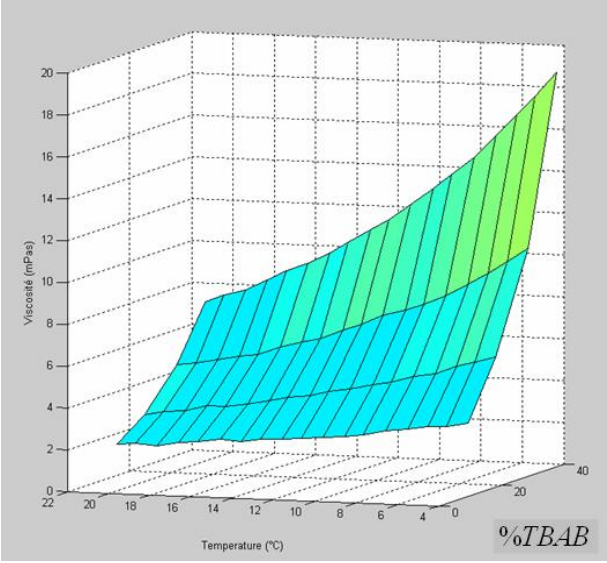


Figure 51 Viscosité des solutions en fonction de la température et de la fraction massique en TBAB, échantillons « Labo »

Voici maintenant les mêmes résultats réunis dans un tableau :

Viscosité des échantillons "Clim" (mPas)				
Température (°C)	% TBAB			
	8,14	19,21	26,4	39,9
21	2,01	2,84	4,12	7,84
20	2,01	2,87	4,32	8,21
19	2,11	2,99	4,51	8,59
18	2,28	3,16	4,72	9,04
17	2,2	3,26	5,03	9,5
16	2,35	3,44	5,25	10,01
15	2,44	3,6	5,71	10,57
14	2,54	3,67	5,86	11,04
13	2,6	3,82	6,14	11,69
12	2,56	4,17	6,55	12,36
11	2,71	4,31	6,88	13,16
10	2,94	4,46	7,32	13,88
9	3,05	4,73	7,73	14,72
8	3,12	4,92	8,09	15,75
7	3,41	5,22	8,63	16,71
6	3,55	5,5	9,08	17,84
5	3,63	5,74	9,54	18,95
4	3,78	5,84	10,06	20,33

Viscosité des échantillons "Labo" (mPas)				
Température (°C)	% TBAB			
	9,27	18,25	28,65	37,64
21	1,87	2,81	4,7	7,23
20	1,91	3	4,82	7,61
19	1,83	3,08	4,99	7,9
18	2,05	3,36	5,2	8,4
17	2,1	3,36	5,32	8,86
16	2,27	3,51	5,71	9,27
15	2,18	3,71	5,99	9,79
14	2,35	3,89	6,2	10,36
13	2,39	4,02	6,63	11
12	2,46	4,27	6,93	11,48
11	2,54	4,41	7,42	12,27
10	2,61	4,67	7,7	13,04
9	2,75	4,8	8,02	13,76
8	2,99	5,14	8,46	14,61
7	3,11	5,29	9,06	15,7
6	3,25	5,68	9,63	16,74
5	3,29	5,93	10,19	17,64
4	3,48	6,19	10,89	18,86

→surfusion

Tableau 20 Viscosité des solutions en fonction de la température et de la fraction massique en TBAB, échantillons « Labo » et « Clim »

Il est à noter que pour certaines valeurs de températures, la solution de TBAB se trouvait à l'état métastable de surfusion (cases rouges dans le tableau ci-dessus). Il n'a en effet pas été observé de cristallisation de la solution lors de ces essais. D'autres essais, de plus longue durée (plus de 2 heures) ont permis d'observer l'apparition d'hydrates sans que cela se traduise sur l'évolution de la viscosité.

Aucune différence significative sur la viscosité n'est observée entre les deux familles d'échantillons. Il semble donc que l'eau de dilution et les impuretés (cf. Partie 4.3.5) qui circulent dans le prototype ont peu d'influence sur la viscosité des solutions de TBAB.

Equation proposée de la surface :

$$\eta = f(\%_{TBAB}, T) = \left[-0{,}0058 \cdot (\%_{TBAB})^2 + 0{,}0618 \cdot \%_{TBAB} - 1{,}2116\right] \cdot \ln(T) + \left[0{,}0224 \cdot (\%_{TBAB})^2 - 0.2239 \cdot \%_{TBAB} + 5{,}6007\right]$$

Pour : $8 \leq \%_{TBAB} \leq 40\%$ et $4 \leq T \leq 21°C$

Avec :
η en mPas
T en °C

Vérification de la concordance des mesures avec les valeurs de l'équation proposée :

A — Mesures expérimentales

Viscosité des échantillons "Clim" (mPas)	% TBAB			
T (°C)	8,14	19,21	26,40	39,90
21	2,01	2,84	4,12	7,84
20	2,01	2,87	4,32	8,21
19	2,11	2,99	4,51	8,59
18	2,28	3,16	4,72	9,04
17	2,20	3,26	5,03	9,50
16	2,35	3,44	5,25	10,01
15	2,44	3,60	5,71	10,57
14	2,54	3,67	5,86	11,04
13	2,60	3,82	6,14	11,69
12	2,56	4,17	6,55	12,36
11	2,71	4,31	6,88	13,16
10	2,94	4,46	7,32	13,88
9	3,05	4,73	7,73	14,72
8	3,12	4,92	8,09	15,75
7	3,41	5,22	8,63	16,71
6	3,55	5,50	9,08	17,84
5	3,63	5,74	9,54	18,95
4	3,78	5,84	10,06	20,33

B — Surface: $\eta = \left[-0{,}0058 \cdot \omega^2_{TBAB} + 0{,}0618 \cdot \omega_{TBAB} - 1{,}2116\right] \cdot \ln(T) + \left[0{,}0224 \cdot \omega^2_{TBAB} - 0.2239 \cdot \omega_{TBAB} + 5{,}6007\right]$

	% TBAB			
T (°C)	8,14	19,21	26,40	39,90
21	1,94	2,98	4,27	8,03
20	1,99	3,08	4,45	8,42
19	2,04	3,19	4,64	8,83
18	2,10	3,31	4,83	9,26
17	2,17	3,43	5,04	9,72
16	2,23	3,56	5,26	10,20
15	2,30	3,70	5,49	10,72
14	2,38	3,85	5,74	11,27
13	2,46	4,01	6,01	11,86
12	2,55	4,19	6,30	12,50
11	2,64	4,37	6,62	13,19
10	2,75	4,58	6,96	13,95
9	2,86	4,81	7,34	14,80
8	2,99	5,06	7,77	15,74
7	3,14	5,35	8,25	16,80
6	3,30	5,69	8,81	18,03
5	3,50	6,08	9,47	19,49
4	3,75	6,56	10,28	21,27

% d'erreur (abs(A-B)/moyenne(A,B))x100

	% TBAB				
T (°C)	8,14	19,21	26,40	39,90	
21	3,99	4,61	3,62	2,41	
20	0,83	7,15	2,91	2,55	
19	3,29	6,49	2,70	2,79	
18	8,00	4,60	2,33	2,42	
17	1,55	5,09	0,15	2,34	
16	5,14	3,56	0,21	1,92	
15	5,86	2,92	3,84	1,40	
14	6,42	4,89	2,11	2,06	
13	5,53	4,99	2,17	1,45	
12	0,48	0,44	3,86	1,13	
11	2,55	1,59	3,92	0,26	
10	6,82	2,61	4,96	0,54	
9	6,29	1,66	5,11	0,51	
8	4,29	2,83	4,06	0,09	
7	8,47	2,62	4,49	0,54	
6	7,14	3,29	3,05	1,06	Moyenne d'erreur: 3,35%
5	3,57	5,83	0,72	2,79	
4	0,76	11,67	2,16	4,50	

Viscosité des échantillons "Labo" (mPas)	% TBAB			
T (°C)	9,27	18,25	28,65	37,64
21	1,87	2,81	4,70	7,23
20	1,91	3,00	4,82	7,61
19	1,83	3,08	4,99	7,90
18	2,05	3,36	5,20	8,40
17	2,10	3,36	5,32	8,86
16	2,27	3,51	5,71	9,27
15	2,18	3,71	5,99	9,79
14	2,35	3,89	6,20	10,36
13	2,39	4,02	6,63	11,00
12	2,46	4,27	6,93	11,48
11	2,54	4,41	7,42	12,27
10	2,61	4,67	7,70	13,04
9	2,75	4,80	8,02	13,76
8	2,99	5,14	8,46	14,61
7	3,11	5,29	9,06	15,70
6	3,25	5,68	9,63	16,74
5	3,29	5,93	10,19	17,64
4	3,48	6,19	10,89	18,86

	% TBAB			
T (°C)	9,27	18,25	28,65	37,64
21	1,99	2,84	4,78	7,28
20	2,04	2,94	4,98	7,63
19	2,10	3,04	5,20	8,00
18	2,16	3,15	5,43	8,38
17	2,23	3,26	5,67	8,79
16	2,30	3,39	5,92	9,22
15	2,37	3,52	6,19	9,67
14	2,45	3,66	6,48	10,16
13	2,53	3,81	6,79	10,69
12	2,62	3,97	7,13	11,26
11	2,72	4,14	7,50	11,88
10	2,83	4,33	7,90	12,55
9	2,95	4,55	8,34	13,30
8	3,09	4,78	8,83	14,14
7	3,24	5,05	9,40	15,09
6	3,41	5,36	10,04	16,18
5	3,62	5,73	10,81	17,48
4	3,87	6,18	11,75	19,06

	% TBAB				
T (°C)	9,27	18,25	28,65	37,64	
21	6,28	1,09	1,69	0,78	
20	6,91	2,12	3,36	0,24	
19	13,72	1,42	4,13	1,25	
18	5,38	6,47	4,28	0,26	
17	5,93	2,73	6,29	0,82	
16	1,37	3,65	3,62	0,54	
15	8,47	5,39	3,31	1,14	
14	3,96	6,20	4,47	1,91	
13	5,82	5,48	2,40	2,85	
12	6,67	7,46	2,86	1,94	
11	7,16	6,29	1,02	3,25	
10	8,34	7,48	2,49	3,80	
9	7,11	5,32	3,88	3,38	
8	3,31	7,08	4,36	3,28	
7	3,95	4,52	3,65	3,98	
6	4,76	5,71	4,26	3,39	Moyenne d'erreur: 4,25%
5	9,58	3,48	5,90	0,93	
4	10,85	0,16	7,58	1,07	

Tableau 21 Concordance des valeurs expérimentales de viscosité et de l'équation proposée

Le Tableau 21 permet, pour les deux types d'échantillons (« clim » et « labo ») de comparer les mesures expérimentales de viscosité à celles obtenues à partir de l'équation proposée. Dans les deux cas la concordance est assez bonne puisque l'écart est généralement inférieur à 5%.

2.2.4 Comparaison avec la littérature

Voici réunis dans un même tableau :

- Les résultats obtenus par M. Darbouret (DARBOURET, 2005) concernant la viscosité des solutions liquides de TBAB. Ces valeurs ont été déterminées par une méthode indirecte (mesure de perte de charge et de débit)
- Les mesures effectuées par la société JFE (OGOSHI, 2010)
- Les valeurs calculées avec l'équation précédemment proposée de la nappe

		%TBAB											
		14		15		20		21,5		35		50	
Température (°C)	9			0,0036[a]	0,0038	0,004[a]	0,0050						
	10	0,0027[b]	0,0034					0,004[b]	0,0052				
	11					0,004[a]	0,0046						
	13									0,0051[a]	0,0094		
	15	0,0022[b]	0,0028			0,004[a]	0,0039	0,0032[b]	0,0042				
	16					0,004[a]	0,0037						
	18			0,0028[a]	0,0027					0,0055[a]	0,0074		
	22			0,0028[a]	0,0024								
	24											0,009[a]	0,0103

[a]DARBOURET, 2005
[b]OGOSHI, 2010

Tableau 22 Comparatif avec la littérature des viscosités (en Pa.s) de solutions liquides de TBAB obtenues avec notre équation

La mise en parallèle de nos valeurs et de celles obtenues par M. Darbouret permet de voir une assez bonne cohérence entre les deux types d'évaluation. En outre, les valeurs données par la société JFE Engineering donnent également des résultats assez proches des nôtres.

Il ne faut toutefois pas perdre de vue que les essais effectués sur de l'eau ont une précision de l'ordre de 10%. Bien que les résultats des mesures sur les solutions de TBAB soient en assez bon accord avec ceux de la littérature, il serait souhaitable de procéder à d'autres mesures sur un appareillage plus adapté. Nous verrons dans la Partie 5 que les résultats obtenus ici trouvent une application intéressante dans le cadre de l'évaluation de la vitesse de décantation des hydrates dans la cuve de stockage.

3 Matériel et méthode

Deux éléments ont été les déclencheurs de l'orientation de ce projet :

- La température usuelle de circulation dans la boucle secondaire d'une climatisation (ou boucle de distribution du froid) doit être comprise entre 6°C et 12°C notamment pour limiter le pincement entre la température du fluide frigoporteur et la température de l'air (VRINAT, 2009a) et la condensation d'eau sur la tuyauterie des échangeurs de chaleur.

- Le remplacement des fluides frigoporteurs « classiques » par un sorbet (ou fluide frigoporteur diphasique liquide-solide) présente deux avantages autres que la préservation de l'environnement. Tout d'abord, un avantage énergétique par rapport aux systèmes à circulation d'eau froide puisque n'est pas exploitée la seule chaleur sensible du fluide mais également et surtout la chaleur latente de fusion de la fraction solide. Ceci permet en outre de réduire la section de la tuyauterie et/ou le débit de la boucle. Ensuite, le deuxième avantage concerne le « stockage du froid ». En effet, la production du sorbet peut être effectuée durant la nuit, ce qui permet de mieux répartir les consommations électriques sur 24 heures.

La Figure 52 résume cette problématique sous forme schématique.

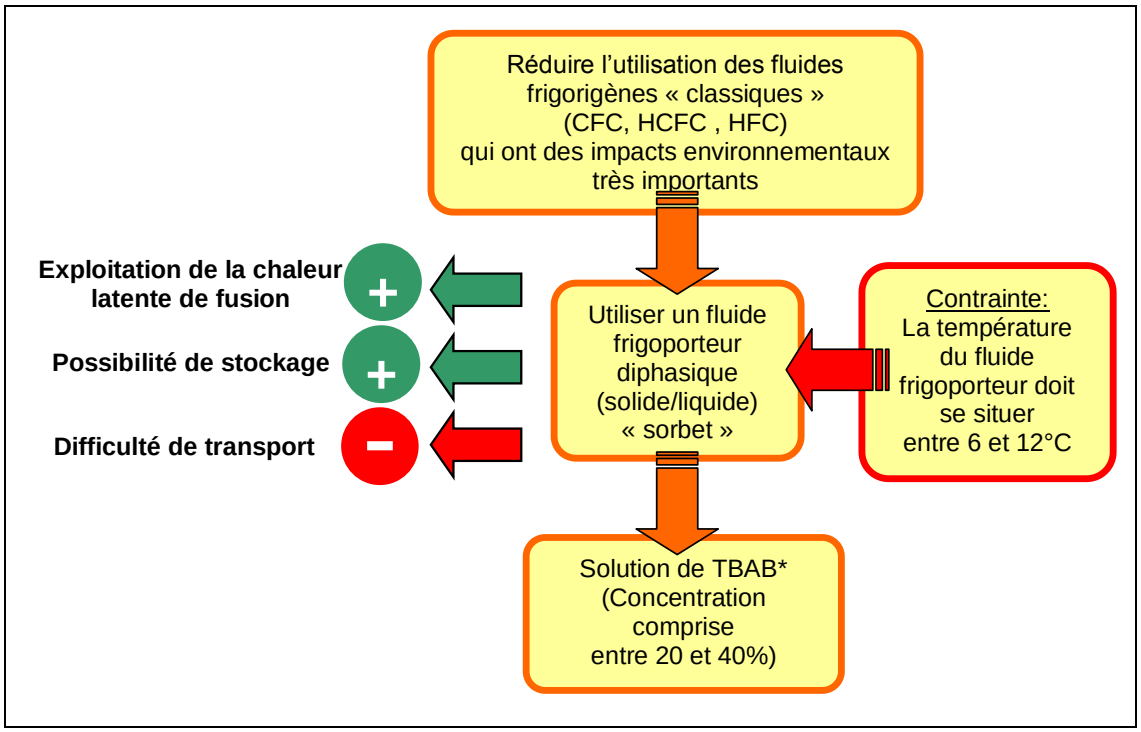


Figure 52 La problématique autour de la climatisation à partir de sorbet

Si l'utilisation du sorbet de glace est l'idée qui vient le plus naturellement à l'esprit, sa température (autour de 0°C), ne peut être en rapport avec une application dans le domaine de la climatisation (entre 6°C et 12°C). Une solution de TBAB (Bromure de Tetra-ButylAmonium) est en mesure de répondre à ces critères puisqu'elle cristallise dans la plage de température de la climatisation, et ce à pression atmosphérique. Des travaux antérieurs (DARBOURET, 2005) ont en effet permis à notre laboratoire de conforter ce choix, notamment par une étude rhéologique et par une caractérisation des suspensions d'hydrates de

TBAB en tant que fluide frigoporteur diphasique. C'est suite à ces travaux de recherche que la décision a été prise de construire un prototype de taille réelle qui constituera à la fois un banc d'essais, une application grandeur nature et un démonstrateur industriel.

L'installation a pris place dans le hall du bâtiment C de l'Ecole des Mines de Saint Etienne où sont installés les divers éléments et la tuyauterie de circulation du sorbet. Les pièces à climatiser sont réparties sur 3 étages : au premier étage, une salle de cours (salle C115 environ 63 m²). Au second, deux bureaux (environ 16 m² chacun) et au troisième, une autre salle de cours (environ 50 m²). Ces pièces ont la particularité d'être adjacentes au hall ce qui facilite le raccordement à la tuyauterie. La climatisation d'une seule pièce aurait été suffisante pour tester la technologie mise en place. Le fait de construire ce prototype de taille relativement importante constituait donc un objectif ambitieux qui a eu pour conséquence de longs travaux de constructions et une forte mobilisation technique.

Cette installation n'aurait pu voir le jour sans le soutien matériel et technique du groupe Lennox Europe, qui a mis à notre disposition une partie des composants de l'installation (c'est-à-dire les éléments que le groupe fabrique : cristalliseur, unité de condensation et ventilo-convecteurs). L'Ecole des Mines a investi sur l'ensemble des autres postes (plomberie, pompes, cuves, matériel électrique, instrumentation…) et sur les moyens humains (personnels techniques). Le financement de cette thèse a quant à lui été apporté par la région Rhône Alpes dans le cadre du Cluster Energie.

3.1 Présentation du prototype

Voici une représentation simplifiée de l'installation :

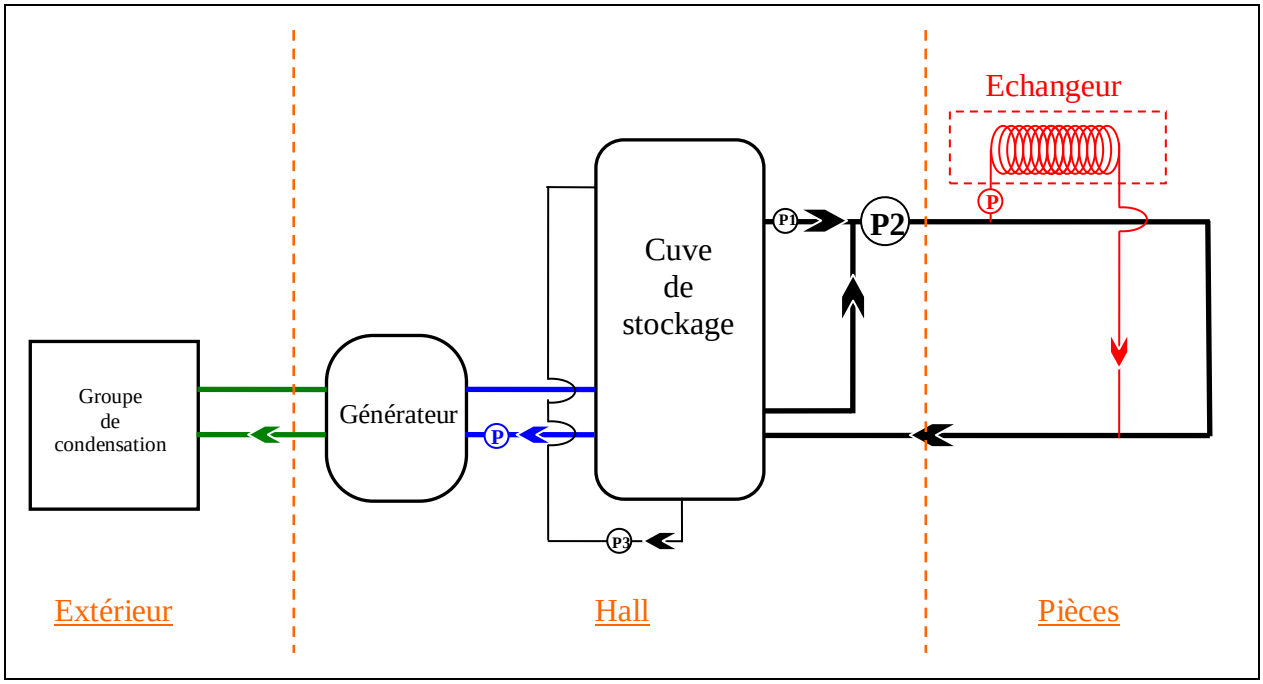


Figure 53 Schéma simplifié de l'installation

La partie centrale de l'installation se trouve dans le hall. Les deux éléments principaux s'y trouvant sont la cuve de stockage et le générateur d'hydrates. La cuve de stockage contient la solution de TBAB. Le générateur est un échangeur de chaleur entre le fluide primaire (boucle

schématisée en vert sur la Figure 53) et la solution de TBAB circulant dans la boucle de génération (en bleu sur la Figure 53). La boucle primaire suit un cycle classique de compression / condensation / détente / évaporation (cf. Figure 54 & Figure 55) dont le compresseur et le condenseur se situent dans une unité placée en extérieur, le détendeur se trouve quant à lui en entrée de l'évaporateur. L'évaporateur est enfin situé dans le générateur.

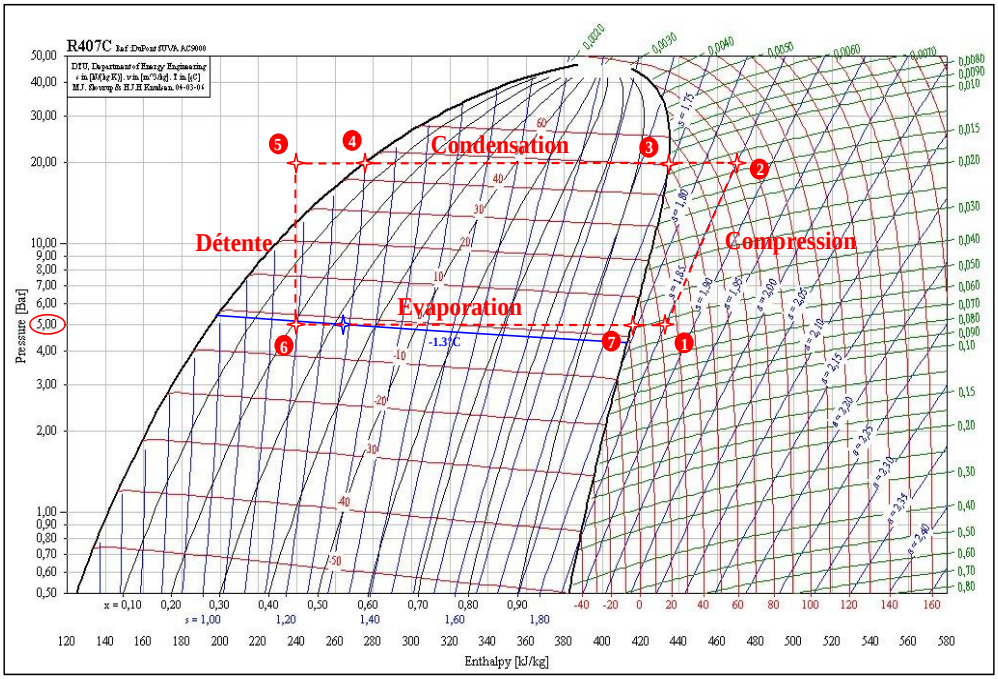


Figure 54 Cycle frigorifique d'une boucle primaire (diagramme PH du R407C)

- 1→2 Compression isentropique **Compresseur**
- 2→3 Refroidissement isobare jusqu'à la courbe de rosée
- 3→4 Condensation totale du fluide **Condenseur**
- 4→5 Sous refroidissement du liquide
- 5→6 Détente adiabatique du fluide **Détendeur**
- 6→7 Evaporation totale du fluide **Evaporateur**
- 7→1 Surchauffe du gaz

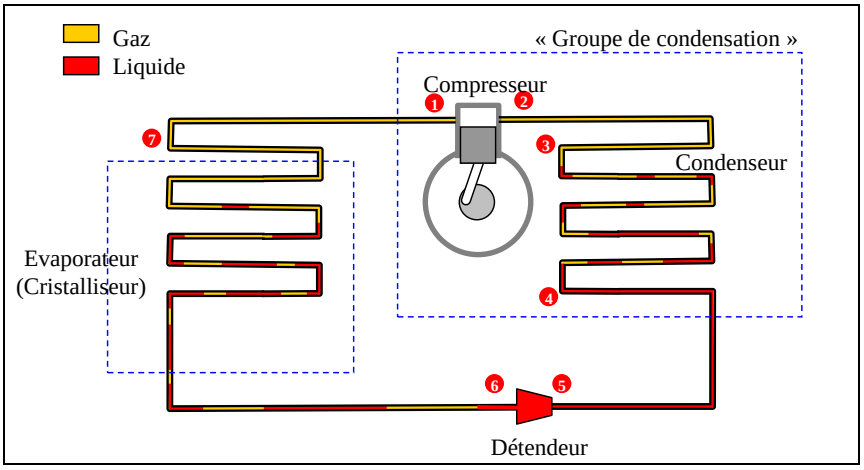


Figure 55 Cycle frigorifique d'une boucle primaire

C'est le générateur qui sera chargé de cristalliser partiellement la solution de TBAB contenue dans la cuve et d'y accumuler des hydrates.

La partie située sur la droite de la Figure 53 concerne quant à elle la « boucle de distribution » (« ou boucle d'utilisation ») du sorbet. Durant la journée les pompes de distribution P1 et P2 seront chargées de mettre en circulation le sorbet qui sera ensuite acheminé dans des échangeurs de chaleur situés dans les pièces à climatiser à l'aide de petites pompes dédiées à chacun d'entre eux. Il s'agit d'échangeurs de chaleur entre le sorbet (qui va partiellement fondre) et l'air des pièces à climatiser. On remarque sur la Figure 53 que deux pompes de distribution sont prévues : la pompe P2 aura pour rôle d'imposer le débit dans la boucle de distribution tandis que la pompe P1 également appelée « pompe de dilution » aura pour but d'injecter dans la boucle de distribution un sorbet moins concentré en hydrates (cf. Partie 5 et Figure 154, son piquage est donc situé en haut de cuve).

Enfin, on remarque sur la Figure 53 la présence d'une pompe P3 également nommée « pompe de douchage ». Elle aura pour but de puiser le sorbet en bas de la cuve afin de le renvoyer en haut via une boucle extérieure. Cette opération de « douchage » permettra d'homogénéiser les caractéristiques du sorbet dans la cuve de stockage. Elle fait partie des paramètres dont nous souhaitons observer l'influence.

3.2 Dimensionnement et conception technologique

Dans cette partie va être exposé le dimensionnement des divers éléments. Ces dimensionnements n'ont pas fait l'objet d'études très fines car la construction de ce prototype ne vise pas à avoir une installation optimale mais un banc d'essais. En outre, certaines contraintes (économiques, encombrement…) ont également orienté nos choix, tout comme la nécessité de faire appel à des composants « standards » du commerce aussi destinée à démontrer la faisabilité d'une « climatisation à hydrates » utilisant des technologies déjà existantes.

3.2.1 La cuve de stockage

Le premier élément à dimensionner fut la cuve de stockage. Nous souhaitions initialement disposer d'une réserve d'énergie suffisante dans cette cuve afin de respecter le mode de fonctionnement suivant :

- Phase de génération des hydrates « nocturne » durant une période d'environ 10 heures.
- Phase de « consommation » journalière du sorbet d'une durée d'environ 10 heures également.

La répartition égale entre la phase de génération des hydrates et la phase de consommation (10 heures chacune) peut également permettre d'avoir une installation capable de fonctionner « en direct » : Si aucune énergie n'est stockée dans la cuve, la boucle de génération sera ainsi capable de fournir en temps réel l'énergie nécessaire à la climatisation des pièces. Bien que ne permettant pas de minimiser la taille de la boucle primaire, ce type de dimensionnement possède deux avantages : celui de répondre à une éventuelle « forte demande en froid » et celui de permettre d'effectuer les essais durant les heures de travail.

Les hypothèses simplificatrices au dimensionnement de la cuve de stockage sont les suivantes :

- Puissance frigorifique nécessaire dans les pièces à climatiser :

La puissance frigorifique nécessaire pour climatiser une pièce est dépendante de plusieurs paramètres intrinsèques à la pièce : volume de la pièce (superficie, hauteur sous plafond), isolation des murs, du plafond et du sol (matériaux...), nombres d'ouvertures (fenêtres, portes…), exposition (zone géographique, altitude, climat…), présence de sources de chaleur (ordinateurs, appareil électriques divers), nombre d'occupants etc.

La valeur approximative suivante a été prise :

$$P_{frigorifiq\ ue} \approx 100W/m^2$$

Soit dans notre cas, pour une superficie totale à climatiser de 145 m^2 une puissance frigorifique nécessaire de 14,5 kW.

- Energie contenue dans le sorbet :

Nous considérerons ici que le sorbet a une masse volumique d'environ 1000 kg/m^3 sans distinction entre la phase hydrate et la phase liquide. L'énergie contenue dans la cuve sera considérée comme provenant exclusivement de la chaleur latente de fusion des hydrates qui est égale à 193 kJ/kg (OBATA, 2003) et qui sera ici majorée à 200 kJ/kg pour tenir compte des énergies sensibles des phases liquide et solide (cf. Partie 2.1). On considérera enfin que la cuve de stockage sera remplie au maximum d'une fraction massique en hydrates de l'ordre de 30%.

Ainsi, la demande en puissance frigorifique sera de 14,5 kW pendant 10 heures, ce qui représente une énergie totale de 522 MJ. Pour avoir accumulé dans la cuve une énergie suffisante durant la phase de génération, il faudra donc disposer de 522000/200 = 2610 kg d'hydrates soit 8,7 tonnes de sorbet concentré à 30% d'hydrates. N'étant pas en mesure d'accueillir une cuve de stockage de ce volume dans le hall, nos ambitions ont été revues à la baisse :

Une cuve de 2 m^3 a été construite. Ainsi dimensionnée, la cuve sera capable, toujours pour un sorbet concentré à 30% d'hydrates, de fournir une puissance de 14,5 kW pendant un peu plus de deux heures. A noter également que toutes les pièces ne seront pas forcément climatisées simultanément ce qui devrait prolonger le temps d'efficacité de l'installation lors du « déstockage » (cf. Figure 57). Enfin, comme dit précédemment, la boucle de génération sera dimensionnée de manière à pouvoir répondre « en direct » aux besoins de la boucle d'utilisation.
La cuve de stockage a été fabriquée entièrement en acier inoxydable (nuance 304, épaisseur 2 mm). Dix piquages munis de brides ont été prévus à différentes hauteurs (cf. Figure 56, le diamètre des piquages étant d'environ 40 mm). Sur le dessus a également été prévue une ouverture destinée à accueillir un éventuel système d'agitation. Un « trou d'homme » a également été aménagé sur le dessus de la cuve afin de pouvoir visualiser son contenu. Enfin, celle-ci a été entièrement isolée et recouverte d'isolant « Kaiflex ST » d'épaisseur 19 mm dont la conductivité thermique est de 0,035 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

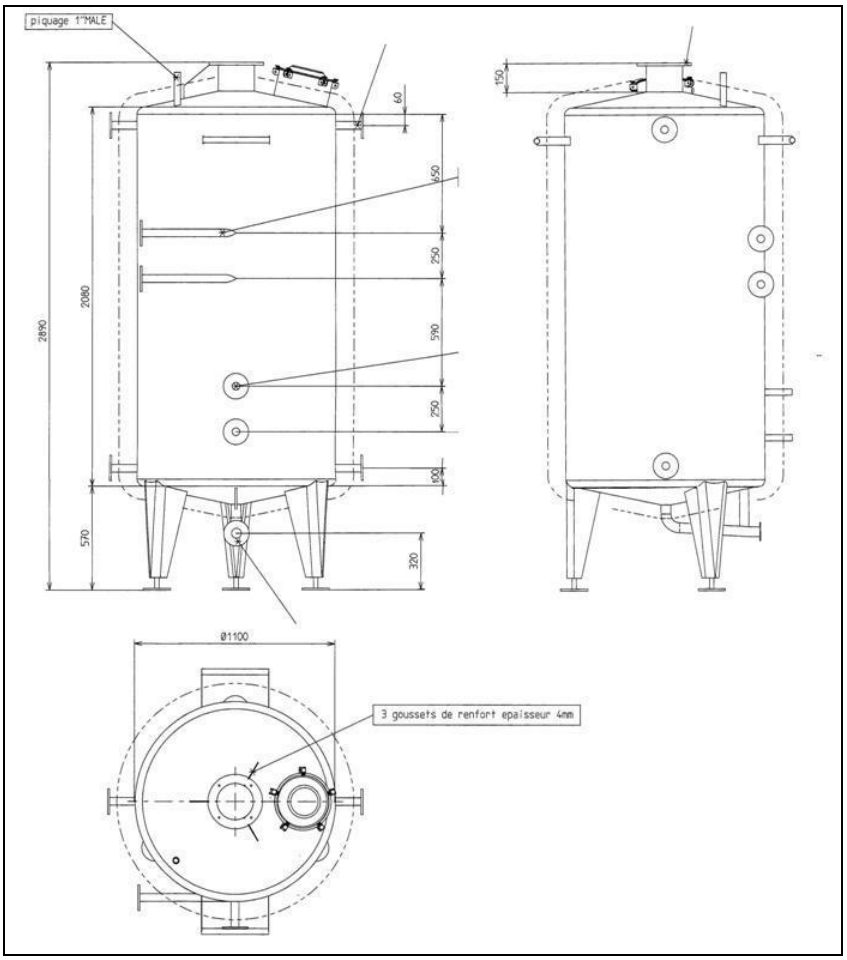


Figure 56 Plan de la cuve de Stockage

Les applications actuelles de JFE Engineering (MIZUKAMI, 2010) ou les recommandations faites de manière générale sur l'utilisation du stockage de froid dans l'industrie (DUMAS, 2002) préconisent quant à elle un fonctionnement répondant à l'histogramme suivant :

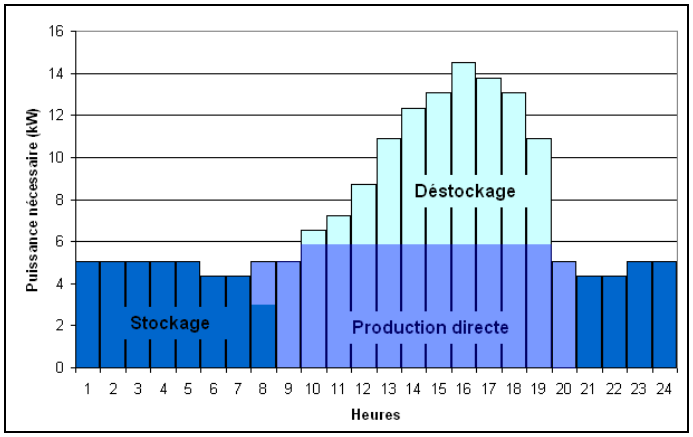


Figure 57 Histogramme avec stockage et déstockage (DUMAS, 2002)

Sur cet histogramme (Figure 57), on remarque tout d'abord que la demande en froid (entre 8 heures et 21 heures) n'est pas constante. Les 14,5 kW estimés nécessaires correspondent en réalité à la demande maximale entre 15 heures et 16 heures.
Entre 22 heures et le lendemain 8 heures, la climatisation des pièces n'est pas effective. Cela permet à la phase de stockage de se dérouler (en bleu foncé sur la Figure 57). L'énergie

accumulée lors du stockage va ainsi être utilisée lors du « pic » de consommation de la journée (« déstokage » sur la Figure 57).
Ce système, s'il ne permet pas de produire tout le stock nécessaire d'énergie durant la nuit présente toutefois l'avantage d'un bon compromis grâce à l'économie réalisée par la génération nocturne et à la réduction de la puissance installée au niveau de la boucle de génération.

3.2.2 Le générateur d'hydrates

La Partie 1.1.2 fait un inventaire partiel des technologies disponibles dans le domaine de la génération de sorbets de glace. Comme dit précédemment nous souhaitions exploiter une majorité d'éléments déjà existant dans l'industrie afin de minimiser le travail de conception, de démontrer la faisabilité de ce projet et de bénéficier de l'expérience établie dans le domaine de la réfrigération. La technologie la plus accessible et qui semble être la plus simple à mettre en œuvre étant celle de la génération via un échangeur de chaleur à surface raclée, nous nous sommes associé à la Société HeatCraft (du Groupe LGL Lennox Europe, cf. Partie 1.1.3).
Cette société a en effet mis à notre disposition un générateur d'hydrates du même type que celui visible en Figure 3.

Ce type de générateur fonctionne selon le principe d'un échange de chaleur entre l'évaporation d'un fluide frigorigène et le refroidissement de la solution à cristalliser (cf. Figure 58).

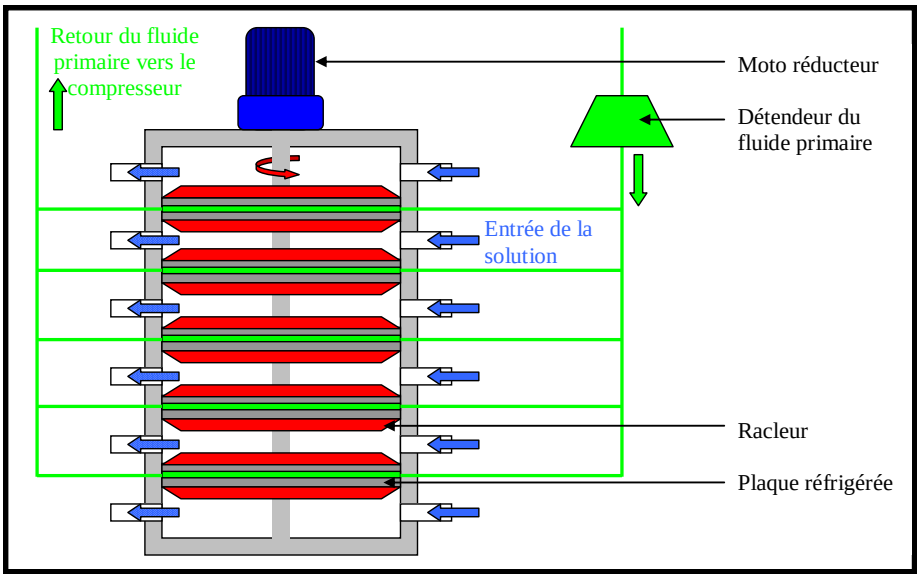


Figure 58 Principe de fonctionnement du générateur HeatCraft

La solution entre dans un étage de la « sorbetière » (initialement à l'état liquide ou déjà partiellement cristallisée). Les plaques sont réfrigérées par l'effet de l'évaporation du fluide frigorigène primaire. Au contact des plaques réfrigérées une quantité de cristaux supplémentaire se forme dans le sorbet. Les cristaux sont éliminés des plaques par une action mécanique (rotation) des racleurs. Enfin, le sorbet sortant du générateur est d'avantage concentré en cristaux.

Le générateur fourni par HeatCraft possède 5 plaques réfrigérées (donc 6 étages). Contrairement à ce qui est mentionné sur la Figure 3, il ne s'agit plus d'un générateur à surface brossée mais d'une évolution à surface « raclée ». Le design des « racleurs » étant la propriété de la société HeatCraft, leur fonctionnement et leur représentation sont volontairement simplifiés dans cette description. Ces générateurs ont été conçus pour fonctionner avec un fluide primaire de type R404A (température d'évaporation d'environ -15°C) et un sorbet de glace obtenu à partir d'une solution d'eau et de MPG (Mono Propylène Glycol) concentré à 14%, ce qui lui confère une température initiale de cristallisation d'environ -4,5°C (AYEL, 2006).
Avec ces deux fluides le concepteur du générateur annonce une puissance de chaque plaque de l'ordre de 5 kW et un débit de sorbet de 1,5 m^3/h par étage (donc environ 10 m^3/h pour 6 étages).

Bien que ne connaissant pas la puissance que fournira ce générateur avec d'autres fluides (fluide primaire R407C et solution de TBAB), c'est ce modèle de générateur que nous avons choisi de tester et d'évaluer.

La mise en rotation des racleurs est quant à elle assurée par un arbre entraîné par un ensemble motoréducteur de 1,5 kW. Le motoréducteur est alimenté par un variateur de fréquence (cf. Partie 3.3). Sa vitesse de rotation (en sortie) en fonction de la fréquence d'alimentation a été mesurée et figure dans le tableau ci-dessous :

Fréquence d'alimentation (Hz)	Vitesse de rotation en sortie (tr/min)
30	26
40	34
50	43
60	50
70	60

Tableau 23 Vitesse de rotation des racleurs du générateur en fonction de la fréquence d'alimentation

Ce générateur a une contenance d'environ 200 litres. Son diamètre intérieur est de 80 cm.

Figure 59 Le générateur d'hydrates

Chaque étage de ce cristalliseur est muni d'un écrou en acier inoxydable (diamètre M60) qui permet, après vidange de la solution de TBAB, d'avoir un accès entre chaque plaque réfrigérée afin de vérifier leur état de surface et celui des racleurs. Afin de rendre visible le comportement du sorbet et le passage des racleurs, 6 écrous en PMMA transparent ont été usinés et constituent désormais des sortes de « hublots » (cf. Figure 60 et Figure 61).

Figure 60 Ecrous transparents des étages du générateur

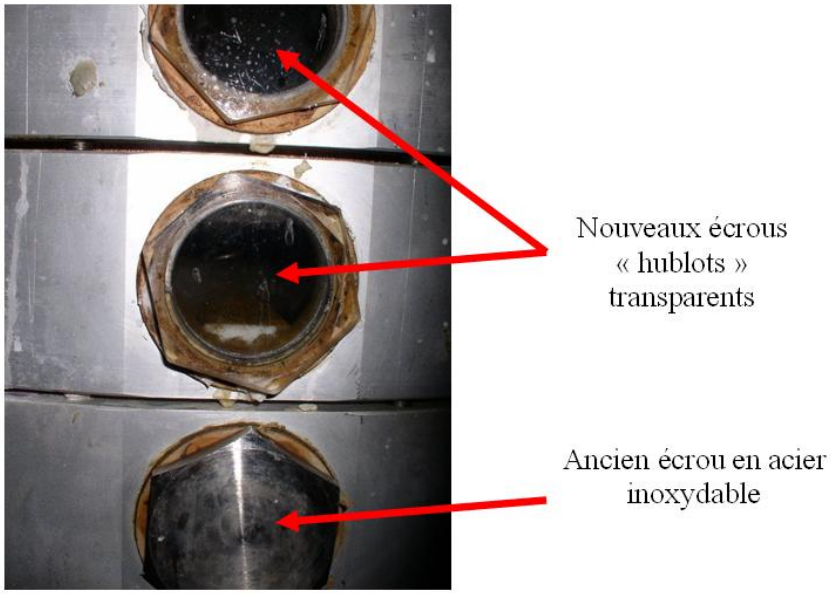


Figure 61 Mise en place des nouveaux écrous du générateur

3.2.3 « L'unité de condensation » et la boucle primaire

Le terme d'« unité de condensation », également appelé « groupe de condensation », « groupe froid » ou « groupe frigorifique » est en réalité un ensemble d'éléments constituant la moitié de la boucle primaire. Ces éléments, un compresseur et un condenseur ventilé à l'air, sont abrités sous un même carter. Le groupe de condensation a été fourni par la société LENNOX (groupe LGL Europe). Souhaitant cristalliser une solution dans une gamme de température allant de 6 à 12°C, le fluide primaire utilisé par le groupe de condensation se devait d'avoir une température d'évaporation positive (et inférieure à 6°C). Dans ces conditions, c'est le R407C qui a été retenu.

Le R407C est en effet principalement utilisé pour des applications nécessitant une évaporation à plus de 0°C. Il s'agit d'un fluide de la famille des HFC (HydroFluoroCarbures). C'est un mélange zéotrope ternaire constitué à 52% de R134a, 25% de R125 et 23% de R32. Comme il s'agit d'un mélange, on observe un phénomène de glissement de température d'environ 5°C entre la température d'ébullition et la température de condensation à pression constante (GRECO, 1997). Ce phénomène est visible sur la Figure 62.

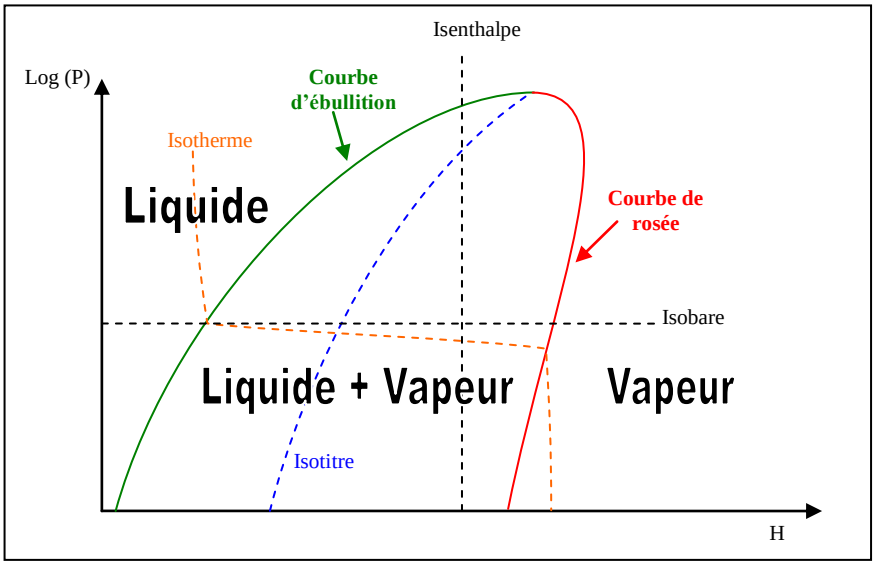


Figure 62 Diagramme enthalpique schématique du R407C

L'intérieur de ce qu'il est commun d'appeler la « cloche » constituée des courbes de rosée et d'ébullition représente le domaine diphasique (liquide + vapeur) du R407C. Dans cette cloche sont souvent représentées les courbes isotitres qui permettent de déterminer graphiquement la fraction de vapeur. Ce type de diagramme, propre à chaque fluide est une table thermodynamique qui permet en outre de déterminer graphiquement à partir de deux grandeurs physiques (généralement la température et la pression) l'enthalpie, l'entropie et la masse volumique de la vapeur.

Le groupe de condensation a été sélectionné dans la gamme « AIRCUBE ». Comme déjà mentionné, une puissance de 14,5 kW était souhaitée (cf. Partie 3.2.1). Un extrait de la documentation des groupes de condensation LENNOX est visible en Annexe 3.

LENNOX nous a fourni un modèle de type « 32E » qui a une puissance frigorifique de 28,8 kW (cf. Annexe 3). Ne connaissant pas le rendement énergétique du générateur et du reste de l'installation, le groupe de condensation a ainsi été volontairement surdimensionné.

Ce groupe de condensation est équipé d'un compresseur à spirale de marque COPELAND de type Scroll (VRINAT, 2009b). Le compresseur a pour but d'augmenter la pression du R407C gazeux au retour de l'évaporateur. Le condenseur est quant à lui un échangeur de chaleur avec l'air extérieur. Il est constitué de tubes en cuivres et d'un ventilateur destiné à améliorer les échanges de chaleur entre le R407C et l'air. Son rôle est de condenser le R407C (le liquéfier entièrement avec un sous refroidissement) à la pression de sortie du compresseur (également appelée « HP » pour Haute Pression).

Figure 63 Groupe de condensation « AIRCUBE 32E » de LENNOX

Le groupe de condensation a ensuite été raccordé au générateur d'hydrates. La partie « HP » (entre la sortie du condenseur et le générateur d'hydrates) est constituée de « tubes frigorifiques » en cuivre (il s'agit de tubes dont l'intérieur a été lavé de toutes impuretés, déshydraté et poli intérieurement) de diamètre intérieur 19,05 mm. Quant à la partie « BP » (Basse Pression) entre la sortie du générateur et l'entré du compresseur, elle est d'un diamètre plus important : 34,92 mm.

Le détendeur a quant à lui été placé peu avant l'entrée du générateur. Il s'agit d'un détendeur modulaire ALCO série TCLE dimensionné pour des puissances allant de 2 à 48 kW.

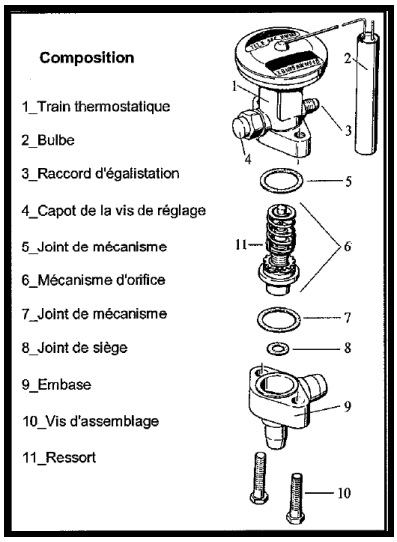


Figure 64 Détendeur ALCO TCLE

Cet élément est un détendeur thermostatique à égalisation externe de pression dont le but est d'assurer la surchauffe de la vapeur en sortie d'évaporateur et dont le fonctionnement est décrit en Annexe 4 (RAPIN, 2004).

La ligne « HP » a également été munie d'un filtre déshydrateur (Figure 65). Ce filtre a pour but de capter l'humidité et les impuretés du circuit qui pourraient endommager le compresseur. Ce filtre a été installé à mi-distance entre la sortie du condenseur et le détendeur (à l'intérieur du hall).

Figure 65 Le filtre déshydrateur

3.2.4 Les pompes

La mise en circulation de particules solides est généralement assez peu compatible avec l'utilisation de pompes classiques. Néanmoins, les hydrates étant des particules a priori non abrasives et peu dangereuses pour les parties mobiles des pompes, des technologies standards ont été utilisées. En revanche, comme pour la sélection de tous les autres composants, les parties en aluminium sont à proscrire de tout contact avec la solution de TBAB.

<u>La pompe de cristallisation :</u>

Concernant la pompe « P » (Figure 53) que nous appellerons aussi « pompe de cristallisation » ou « pompe de génération », l'utilisation d'une pompe centrifuge de faible puissance ayant dans un premier temps montrée ses limites (cf. Partie 4.3.1), c'est une pompe volumétrique de type « pompe à lobes » qui a été choisie (Figure 66). Conformément aux préconisations du fabricant du générateur, cette pompe devait être capable de fournir un débit d'environ 10 m^3/h. Elle a été largement surdimensionnée afin de pouvoir en faire varier le débit significativement à l'aide d'un variateur de fréquence (cf. Partie 3.3).

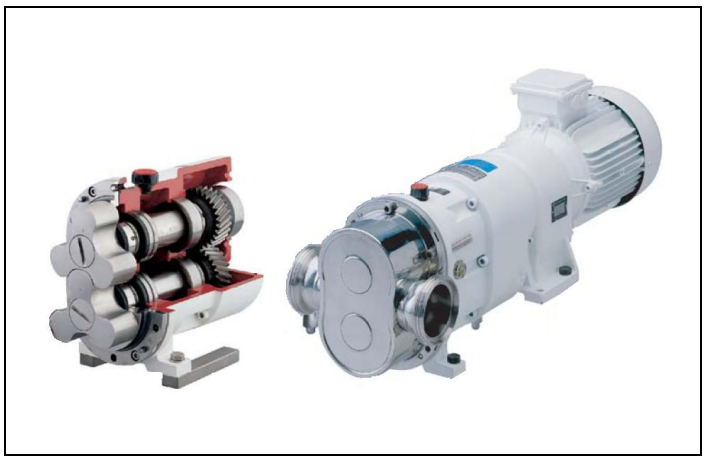


Figure 66 Pompe à lobes INOXPA

Le modèle de pompe choisi est une pompe à lobes de marque INOXPA de type « TLS 3-50 » (puissance 3 kW) dont voici quelques caractéristiques :

Type	Vitesse minimale de travail (min^{-1})	Vitesse maximale de travail (min^{-1})	Largeur lobe (mm)	Diamètre lobe (mm)	Débit à 100 tours (l)	Débit maximal à la vitesse maximale (m^3/h)	Pression maximale de travail (bar)	Vitesse périphérique (m/s)	Vitesse maximale à l'aspiration (m/s)
TLS 3-50	80	740	54	131,5	67,7	30,06	12	4,96	4,14

Tableau 24 Renseignements techniques de la pompe à lobes TLS 3-50

Le générateur étant dimensionné pour résister à une pression de 4,5 bar dans les étages contenant le sorbet, il est à craindre qu'en cas de bouchage -même partiel- de l'intérieur ou de la sortie de celui-ci, la pompe à lobes provoque une surpression qui pourrait endommager le générateur. Cette pompe est donc équipée d'une soupape de sécurité (cf. Figure 67).

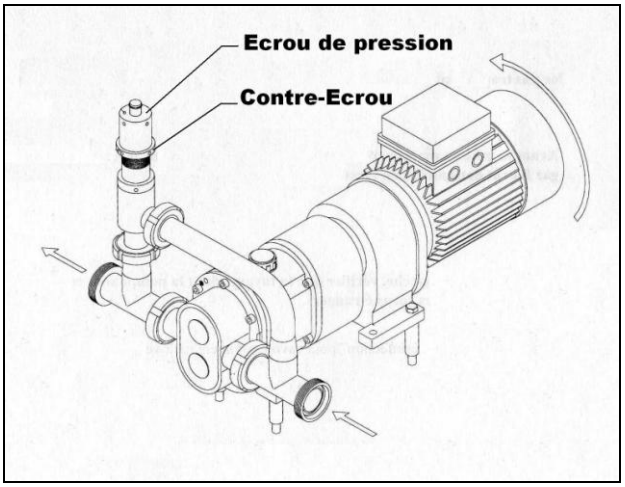


Figure 67 Pompe à lobes INOXPA munie d'une soupape de sécurité

Cette soupape de sécurité permet, en cas de surpression en sortie de pompe, de court-circuiter la boucle de génération dans une petite boucle au dessus de la pompe (circuit schématiser en orange dans la Figure 68). La pression maximale de sortie est paramétrée via l'écrasement d'un ressort. Le réglage de cette pression maximale, qui correspond à la contrainte imposée au ressort par un simple écrou, a été effectué manuellement en fermant progressivement la vanne de retour dans la cuve de la boucle de génération jusqu'à atteindre une pression « limite » réglée à 3 bar par précaution.

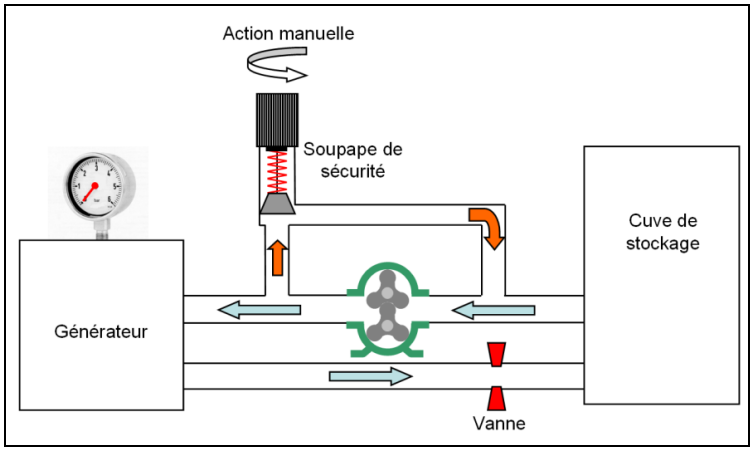


Figure 68 Fonctionnement de la soupape de sécurité de la pompe à lobes

Les pompes de distribution :

Comme évoqué précédemment deux pompes auront en charge la distribution du sorbet dans la « boucle utilisateur ». Sur la Figure 53 on peut en effet voir que la boucle utilisateur est piquée, en son départ, à deux niveaux : un en bas de la cuve dans une zone plus concentrée en hydrates et un en haut de cuve dans une zone moins concentrée. C'est la pompe « P1 » qui sera chargée de contrôler le débit dans la boucle. La pompe de dilution « P2 » aura pour rôle d'apporter plus ou moins de liquide dans la boucle. Ces deux pompes seront donc alimentées électriquement par des variateurs de fréquence afin de pouvoir régler leur débit (cf. Partie 3.3). La pompe « P1 » est également une pompe volumétrique de type pompe à lobes.

Si on considère un sorbet contenant environ 20% d'hydrates, son énergie massique sera alors d'environ 200 x 20% = 40 kJ/kg de sorbet (200 kJ/kg étant la chaleur latente des hydrates majorée pour tenir compte de l'énergie sensible du sorbet cf. Partie 2.1). La boucle utilisateur nécessite une puissance frigorifique d'environ 14,5 kW (cf. Partie 3.2.1). En considérant un sorbet de masse volumique approximative de 1000 kg/m3, on aura besoin d'une pompe capable de fournir un débit d'environ 1,3 m^3/h dans la boucle d'utilisation.

La pompe sélectionnée est une pompe à lobes de marque INOXPA de type « TLS 1-40 » (puissance 1,1 kW) dont voici quelques caractéristiques :

Type	Vitesse minimale de travail (min^{-1})	Vitesse maximale de travail (min^{-1})	Largeur lobe (mm)	Diamètre lobe (mm)	Débit à 100 tours (l)	Débit maximal à la vitesse maximale (m^3/h)	Pression maximale de travail (bar)	Vitesse périphérique (m/s)	Vitesse maximuale à l'aspiration (m/s)
TLS 1-40	75	950	42	69,15	13,94	7,94	7	3,44	1,95

Tableau 25 Renseignements techniques de la pompe à lobes TLS 1-40

Là aussi, la pompe est volontairement surdimensionnée car nous n'avons pas pris en compte les pertes de charges pour l'estimation du débit.

Quant à la pompe de dilution « P2 », celle-ci étant destinée à pomper un sorbet très majoritairement liquide et n'étant soumise qu'à très peu de perte de charge (tuyauterie courte et débit relayé par celui de la pompe à lobes « P1 »), c'est donc une pompe de type centrifuge qui a été utilisée. Il s'agit d'une pompe de marque INOXPA et de type EFI-2003. Sa puissance est de 0,37 kW et ses caractéristiques sont représentées dans la Figure 69 :

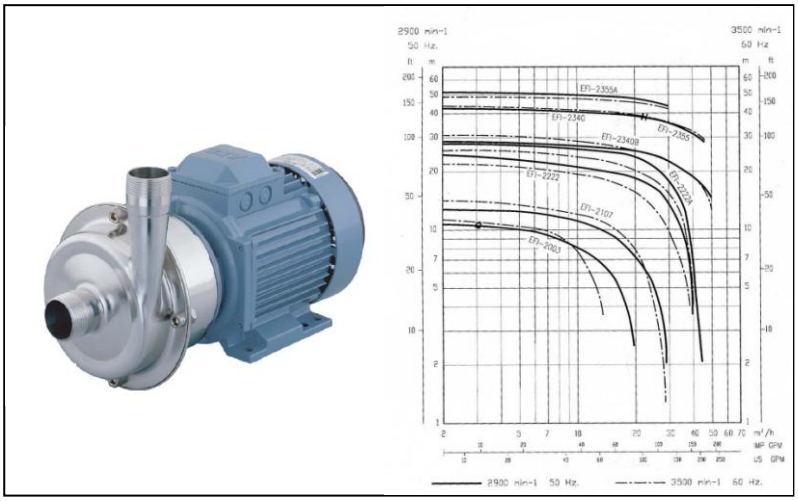
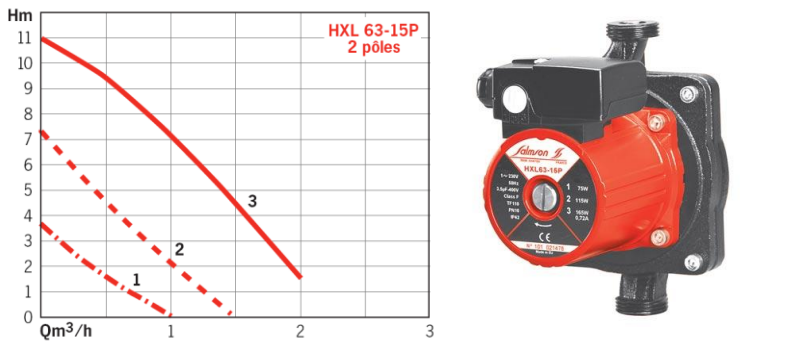


Figure 69 Pompe centrifuge INOXPA EFI-2003 et son domaine d'application

La pompe de « douchage » est quant à elle également une pompe centrifuge dont la puissance est de 0,75 kW.

Chaque ventilo-convecteur est équipé d'une petite pompe piquée entre le circuit aller et le circuit retour de la boucle d'utilisation. Il s'agit de circulateurs de marque SALMSON et de type « HXL 63-15P ». Ils sont munis d'un sélecteur de vitesse 3 positions (cf. Figure 70).



RÉFÉRENCE	P2	condensateur	MOTEUR positions sélecteur de vitesse	vitesse	P1	Intensité	POMPE masse
	W	µF x V		tr/mn	W	A	kg
HXL 63-15 P	50	3,5	1	700	75	0,35	2,95
			2	1000	115	0,55	
			3	1600	165	0,72	

Figure 70 Circulateur SALMSON HXL 63-15P

3.2.5 La « cuve chaude »

Les premiers essais effectués, ainsi que l'expérience de la société HeatCraft ont conduit à ajouter un élément supplémentaire sur l'installation. Il a été observé lors des essais qu'une couche adhérente d'hydrates apparaissait sur les plaques du générateur. Ceci a pour effet de diminuer fortement les échanges thermiques et de risquer l'endommagement mécanique du générateur (cf. Partie 4.1.2). La solution adoptée par HeatCraft consiste à avoir une cuve « annexe » remplie de la même solution que celle utilisée dans le reste de l'installation. Le contenu de cette cuve est réchauffé par le condenseur de la boucle primaire et est injecté en cas de besoin dans le générateur afin de le « dégivrer ». Il est donc apparu nécessaire de mettre en place un système similaire afin de pouvoir disposer d'un dégivrage périodique ou de sécurité (en cas d'essai trop « poussé » de génération d'hydrates). Le condenseur de la boucle primaire étant un condenseur à air, cette énergie ne peut ici être utilisée pour réchauffer la cuve chaude (contrairement à ce que fait HeatCraft dans ses installations de réfrigération). La « cuve chaude » installée est donc chauffée par un simple thermoplongeur de la manière schématisée dans la Figure 71.

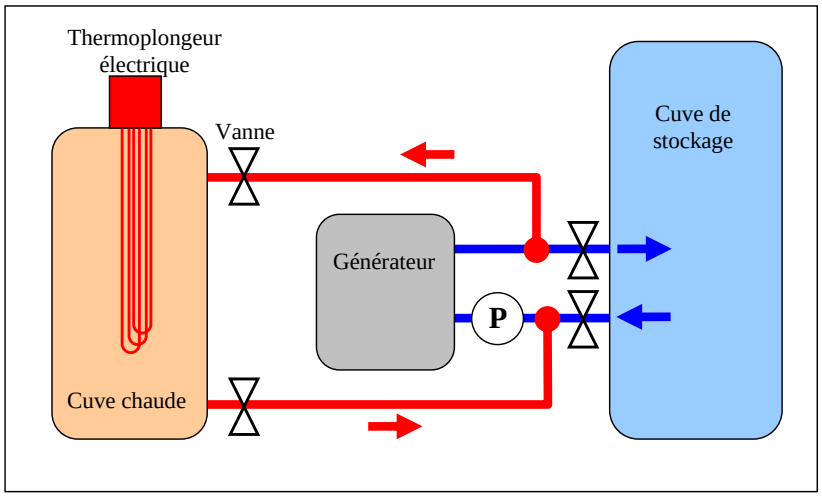


Figure 71 Implantation de la cuve chaude

Etant la conséquence de phénomènes indésirables au sein du générateur, l'installation de cette cuve chaude ne traite pas les problèmes à leur origine. L'apparition de couches adhérentes d'hydrates témoigne en effet d'un design du générateur mal adapté ou d'une mauvaise maitrise de la puissance reçue par le fluide primaire dans l'évaporateur (cf. Partie 4.1). Il s'agit néanmoins d'une solution de sécurité destinée à pouvoir effectuer des essais sans risque d'endommagement.
Un système de vannes manuelles schématisées sur la Figure 71 permet, grâce à la même pompe (pompe de génération), de mettre le générateur en communication soit avec la cuve de stockage (phase de génération d'hydrates) soit avec la cuve chaude (phase de dégivrage). Afin de permettre une reprise du mode de génération la plus rapide possible, une étape de dégivrage assez courte est nécessaire (quelques minutes). Il faut donc que l'on puisse compter sur une réserve d'énergie suffisamment importante dans la cuve chaude.

La cuve chaude a été dimensionnée dans le cas le plus défavorable possible : le contenu du générateur est cristallisé à 70%massique. Le volume du générateur étant d'environ 200 litres, ceci représente une énergie nécessaire d'environ 200 x 200 = 28 000 kJ pour faire fondre tous les hydrates contenus dans le générateur.

Une autre contrainte concerne la température maximale de la solution chaude injectée dans le générateur. En effet, il ne faut pas que cet apport de chaleur implique une trop forte augmentation de la pression du R407C se trouvant dans les plaques réfrigérées. Ces plaques réfrigérées sont en effet dimensionnées pour résister à une pression de 20 bar (au niveau du fluide frigorigène), ce qui se traduit par une température maximale que doit atteindre le R407C d'environ 45°C (cf. Figure 54). Par précaution il a été décidé de chauffer le contenu de cette nouvelle cuve à 35°C.

Ainsi, la cuve chaude contiendra l'énergie suivante :

$$E_{cuve\ \ chaude} = m \cdot Cp \cdot \Delta T$$

Avec :
m Masse de solution de TBAB dans la cuve chaude
Cp Capacité thermique de la solution de TBAB (cf. Partie 2.1.1)
ΔT (35-12)°C qui est la différence de température qu'atteindra la cuve chaude lorsque tous les hydrates contenus dans le générateur seront fondus.

Ainsi, pour disposer d'une énergie suffisante pour fondre tous les hydrates d'un générateur cristallisé à 70% ($E_{cuve\ \ chaude} = 28000 kJ$) il faut une masse de solution chaude dans la cuve d'environ 350 kg.

Lors de la conception de cette nouvelle cuve, la précaution de lui donner une hauteur égale à celle de la cuve de stockage a été prise. En effet, si celles-ci étaient de hauteurs différentes, le simple fait d'oublier de fermer certaines vannes pourrait engendrer un débordement de la cuve la moins haute.

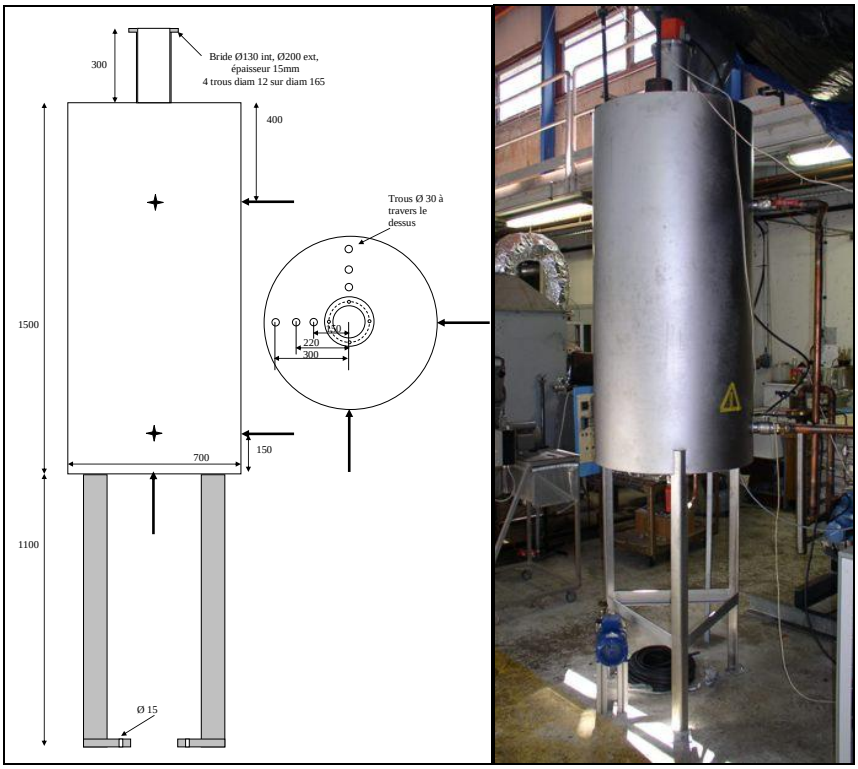


Figure 72 La cuve chaude

La cuve a été entièrement réalisée en acier inoxydable. 5 piquages avec brides ont été prévus dont un en fond de cuve servant de purge. Deux piquages servent d'aller et de retour vers le cristalliseur tandis que deux autres servent à une petite boucle de douchage (effectuée par un circulateur similaire à ceux utilisés sur les ventilo-convecteurs) destinée à améliorer l'homogénéité de la température de la solution. Sur le dessus de la cuve a été aménagée une bride destinée à recevoir la tête du thermoplongeur. Toujours sur le dessus de la cuve, une série de trous a également été prévue afin de pouvoir placer des sondes PT100 destinées à l'asservissement de la température de la cuve (une servant à la régulation de la température et l'autre servant de sécurité, cf. Partie 3.3). Afin de pouvoir être plongées à une profondeur réglable dans la cuve, les sondes ont été insérées dans des tubes en PVC et munies d'un embout étanche (cf. Figure 73). Ces trous servent également de « prise d'air » et permettent à la cuve de se maintenir à pression atmosphérique.

Figure 73 Montage des sondes de température de la cuve chaude

Le thermoplongeur utilisé est quant à lui un thermoplongeur électrique (il s'agit d'une simple résistance chauffante). Sa puissance est de 4,5 kW, ce qui lui permet de réchauffer le contenu de la cuve chaude (500 kg) de 12 à 35°C en environ 2 heures 30 minutes. Un modèle possédant une « charge » minimale (2 W/cm^2) a été sélectionné afin de minimiser la température de la surface de la résistance. Il s'agit d'un thermoplongeur de marque Vulcanic et de référence 4822-07 (cf. Figure 74).

Figure 74 Thermoplongeur destiné à chauffer la cuve chaude

La nécessité d'utiliser une boucle de douchage dans cette cuve a été mise en évidence suite aux mesures suivantes :

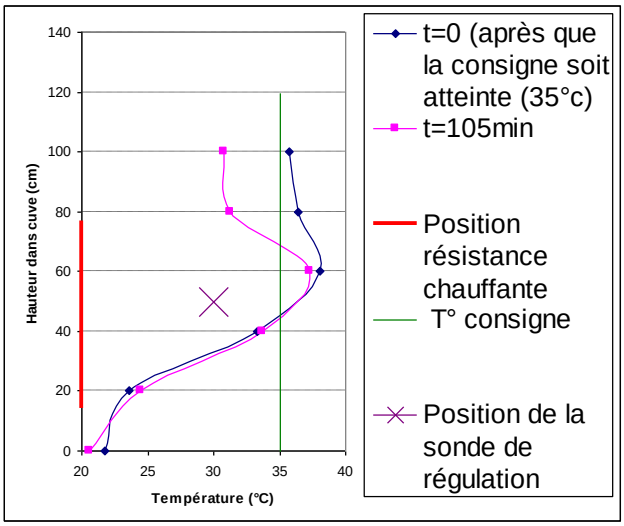


Figure 75 Chauffage de la cuve sans douchage

La Figure 75 représente l'évolution de la température dans la cuve chaude. Le trait rouge symbolise la partie chauffante du thermoplongeur et la croix représente la position de la sonde de régulation. Durant cet essai, la sonde de sécurité a été utilisée afin de mesurer la température à différentes hauteurs dans la cuve. La cuve se trouvait initialement à une température d'environ 20°C. Le chauffage de la cuve a été actif jusqu'à ce que la température consigne (35°C) soit atteinte au niveau de la sonde de régulation. A ce moment une série de mesures à différentes hauteurs a été effectuée (courbe bleu à $t = 0$). Cette série de mesure a été répétée 105 minutes plus tard (courbe rose $t = 105$ min). Durant cet intervalle de temps, la température au niveau de la sonde de régulation étant supérieure à la consigne, le chauffage du thermoplongeur n'a pas été actif.
Il est intéressant de constater sur la courbe « $t = 0$ » que bien que la consigne soit atteinte au niveau de la sonde de régulation, la température en fond de cuve n'a quasiment pas augmentée. 105 minutes plus tard, ce gradient de température est toujours présent. La sonde de régulation aurait pu être placée en fond de cuve pour pallier ce problème mais cela présentait le risque que la température soit très supérieure à la consigne dans la zone où se trouve la partie chauffante du thermoplongeur. C'est pour cette raison qu'une petite boucle de douchage a été installée dans cette cuve (elle prélève la solution en bas de cuve et la renvoie en haut). Dans cette configuration, le débit de la pompe installée est suffisant pour que la température soit parfaitement homogène dans la cuve.

Cette configuration permet en outre de déterminer le temps de chauffe nécessaire. Nous disposons en effet d'une masse d'environ 364 kg dans la cuve. Le thermoplongeur a une puissance de 4,5 kW. Si on considère que la puissance électrique du thermoplongeur est intégralement dissipée en chaleur au contact de la solution, et si on néglige les pertes ou apports en chaleur dues aux échanges avec l'extérieur de la cuve et à la pompe de douchage, les relevés suivants permettent non seulement de déterminer la vitesse de chauffe de la cuve, mais également d'estimer la capacité thermique de notre solution de TBAB :

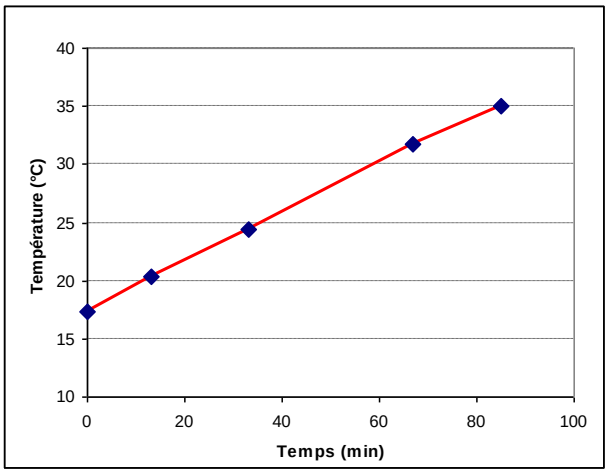


Figure 76 Montée en température de la cuve chaude

On constate sur la Figure 76 que la vitesse de montée en température de la cuve chaude (pour une contenance de 364 kg de solution proche de la concentration du point de congruence) est de l'ordre de 0,21°C/min. Cela permet d'estimer l'ordre de grandeur de la capacité thermique de la solution :

$$Cp = \frac{P}{m \cdot \frac{dT}{dt}}$$

Avec :

Cp	Capacité thermique de la solution entre 17 et 35°C
P	Puissance thermique transmise à la solution (Considérée égale à la puissance électrique du thermoplongeur)
m	Masse totale de la solution contenue dans la cuve chaude
$\frac{dT}{dt}$	Vitesse de montée en température de la solution

Ainsi, on obtient Cp = 3513 J/kg/K qui est une grandeur tout à fait comparable à celle mesurée dans la Partie 2.1 (3618 J/kg/K).

3.2.6 Les ventilo-convecteurs

Comme évoqué précédemment, les échangeurs finaux sont piqués sur le circuit de distribution et alimentés en sorbet grâce à une petite pompe installée à l'entrée de chacun d'entre eux. Ces ventilo-convecteurs refroidissent l'air de la pièce grâce à un échange de chaleur avec le sorbet forcé par un système de ventilation. L'installation étant prévue sur 3 étages, on totalise 7 échangeurs (3 dans une pièce au 1er étage, 2 dans deux pièces au 2ème et 2 dans la même pièce au 3ème).
A noter que l'un de ces échangeurs a été instrumenté afin de pouvoir mesurer les températures d'entrée et de sortie du sorbet (cf. Partie 3.4).
Ici aussi, un matériel standard est utilisé puisqu'il s'agit de convecteurs issus de la gamme LENNOX :

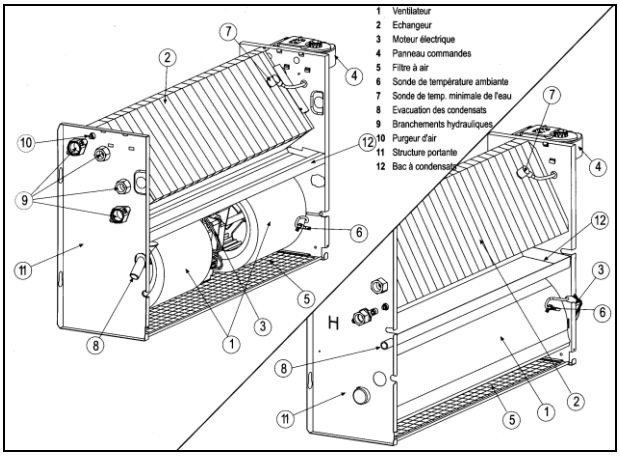


Figure 77 Ventilo-convecteur LENNOX

L'échangeur est constitué de 3 rangées de 7 tubes en quinconces à ailettes. Tous les ventilo-convecteurs sont de type « HC 60 » excepté un qui se trouve au premier étage qui est de type « HC 80 » (cf. Tableau 26).

Référence convecteur	« HC 60 »	« HC 80 »
Puissance frigorifique (kW)	3,85	5,589
Débit d'air (m^3/h)	685	1058

Tableau 26 Ventilo-convecteurs LENNOX

On voit ici que ces éléments sont également largement dimensionnés puisque capables de fournir une puissance frigorifique totale de 3,85 x 6 + 5,589 = 28,7 kW. Sur le modèle « HC 60 » cette puissance est donnée pour un débit d'eau de 0,184 l/s passant de 7°C en entrée à 12°C en sortie.

3.2.7 La tuyauterie

La tuyauterie installée sur les boucles contenant la solution de TBAB du prototype est entièrement constituée de tubes de cuivre. Les boucles principales (boucle de génération, boucle d'utilisation et boucle de dégivrage) sont faites de tubes de diamètre intérieur/extérieur de 38/40 mm. Le fait d'avoir changé la pompe centrifuge de cristallisation (débit d'environ 4 m^3/h) pour une pompe à lobes (débit d'environ 10 m^3/h) provoquera sans doute de grosses pertes de charge dans cette boucle. En effet, pour un débit de l'ordre de 10 m^3/h il est généralement conseillé d'avoir un diamètre de tuyauterie d'environ 60 mm (POULAIN, 2004). Dans la pratique, nous n'avons cependant pas rencontré de problème, la pompe à lobes étant suffisamment puissante pour compenser ces pertes de charge.

La boucle de distribution est d'une longueur d'environ 94 m.

Les piquages destinés à alimenter les ventilo-convecteurs ont quant à eux été réalisés dans plusieurs diamètres afin de voir si on observe des différences de fonctionnement (cf. Partie 4.1.3). Dans le Tableau 27 figurent les diamètres de ces différents piquages pour chaque ventilo-convecteur (les numéros attribués à chaque ventilo-convecteur seront précisés dans la Figure 78) :

Echangeur	Diamètre int / ext
1	10/12
2	10/12
3	10/12
4	14/16
5	12/14
6	12/14
7	12/14

Tableau 27 Diamètres de piquage des ventilo-convecteurs

Des vannes, des « purges » ou des piquages pour prélèvement d'échantillons ont enfin été placés sur les boucles de circulation du sorbet. La Figure 78 et le Tableau 28 en font l'inventaire.

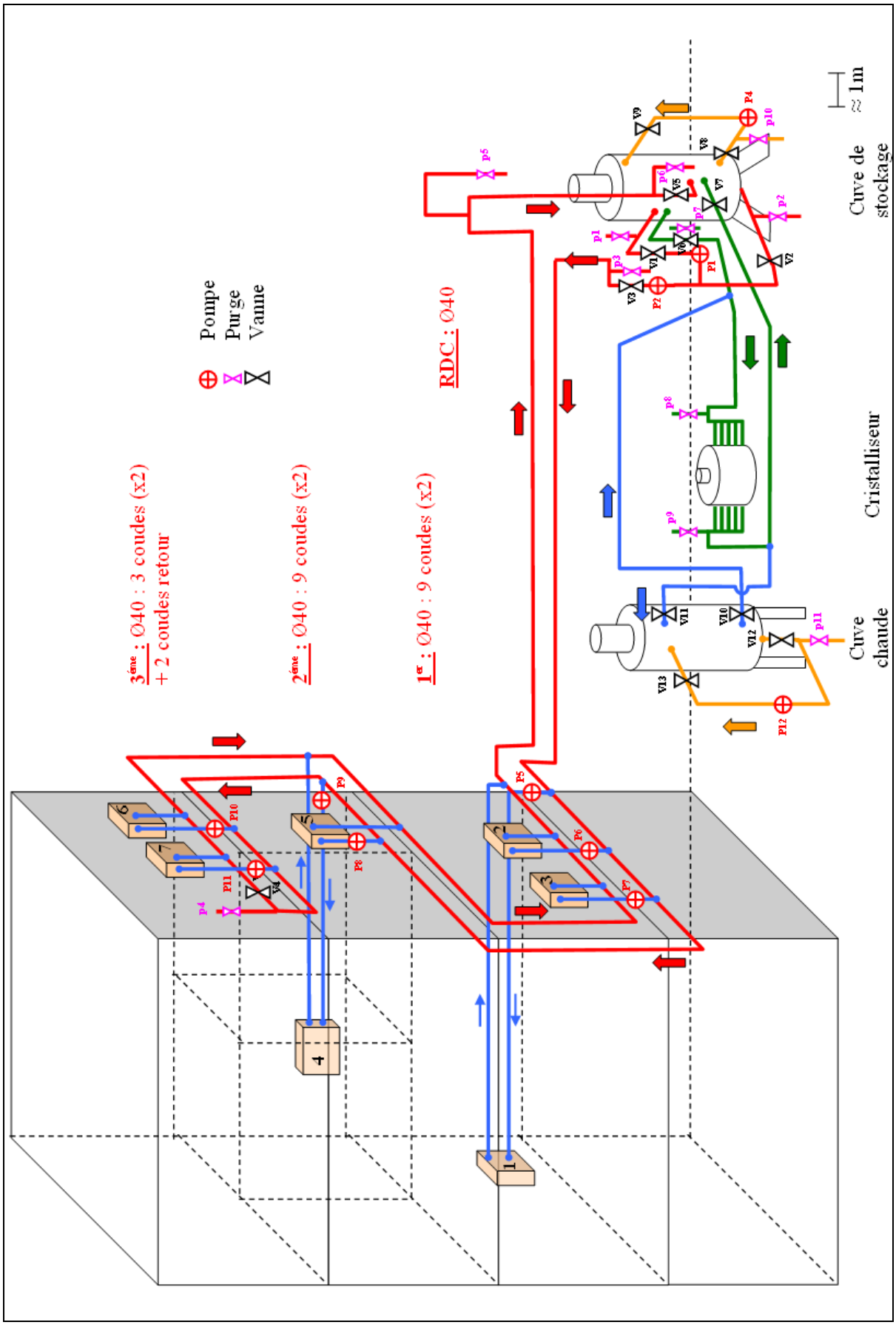


Figure 78 Schéma global de l'installation

Vannes :			
N°	**Rôle (si vanne fermée)**	**Boucle**	**fluide**
V1	Bloquer la voix d'aspiration supérieure de la cuve	boucle de circulation	TBAB
V2	Bloquer la voix d'aspiration inférieure de la cuve		
V3	Bloquer le trajet "aller" de la boucle		
V4	Obliger le fluide à circuler dans les échangeurs		
V5	Bloquer le trajet "retour" de la boucle		
V6	Bloquer le trajet "aller" de la boucle	boucle de refroidissement	
V7	Bloquer le trajet "retour" de la boucle		
V8	Bloquer le trajet "aller" de la boucle	boucle de douchage	
V9	Bloquer le trajet "retour" de la boucle		
V10	Bloquer le trajet "aller" de la boucle	« boucle chaude »	
V11	Bloquer le trajet "retour" de la boucle		
V12	Bloquer le trajet "aller" du douchage de cette boucle		
V13	Bloquer le trajet "retour" du douchage de cette boucle		

Purges et vannes d'échantillonnage :			
N°	**Rôle**	**Boucle**	**fluide**
p1	Prélèvement d'échantillons	boucle de circulation	TBAB
p2	Prélèvement d'échantillons / vidange de la cuve		
p3	Prélèvement d'échantillons		
p4	Purge d'air		
p5	Purge d'air/Prélèvement d'échantillons		
p6	Prélèvement d'échantillons		
p7	Prélèvement d'échantillons	boucle de refroidissement	
p8	Prélèvement d'échantillons		
p9	Prélèvement d'échantillons		
p10	Prélèvement d'échantillons	Boucle de douchage	
p11	Vidange de la cuve chaude	« boucle chaude »	
Remarque: une purge d'air est intégrée au cristalliseur, ainsi qu'une vanne de vidange			

Pompes :			
N°	**Désignation/Rôle**	**Boucle**	**fluide**
P1	Pompe de dilution	boucle de circulation	TBAB
P2	Pompe à lobes / impose le débit dans la boucle		
P6	Pompe de circulation propre à un ventilo-convecteur		
P7	Pompe de circulation propre à un ventilo-convecteur		
P8	Pompe de circulation propre à un ventilo-convecteur		
P9	Pompe de circulation propre à un ventilo-convecteur		
P10	Pompe de circulation propre à un ventilo-convecteur		
P11	Pompe de circulation propre à un ventilo-convecteur		
P3	Pompe de la boucle de génération	boucle de génération	
P4	Pompe de douchage	boucle de douchage	
P12	Pompe de douchage de la cuve chaude	« Boucle chaude »	

Tableau 28 Repérage et rôle des éléments de l'installation

3.2.8 La solution de TBAB

Comme dit dans la Partie 1.2.2, 6 bidons de 211 kg de solution de TBAB concentrée à 75% (pourcentage massique en TBAB) ont été utilisés. L'installation est destinée à être testée en première approche avec une solution de TBAB se trouvant à la concentration du point de congruence (41% de TBAB) et présentant donc une température de cristallisation constante (12,4°C).
Disposant pour remplir la cuve d'une solution de TBAB et non pas de TBAB pur, il est en effet apparu plus judicieux de mettre en place l'installation avec une solution à 41% qui pourra être diluée si l'on souhaite abaisser la température de cristallisation de la solution.
La solution de TBAB achetée a donc été diluée afin de faire passer sa concentration de 75 à 41%. Pour ce faire, l'eau du robinet du laboratoire a été utilisée. Dans la pratique, des mesures d'indice de réfraction (cf. Partie 1.2.2) montrent que le résultat de cette dilution a abouti à une solution de TBAB concentrée à 39,4%. Le sommet de la courbe de saturation étant très « plat » autour de 41%, nous pouvons considérer que la concentration de la solution est très proche de celle du point de congruence et que sa température de cristallisation est en conséquence presque constante et égale à environ 12,3°C.

Dans ces conditions, les hydrates qui seront formés par abaissement de température de la solution de TBAB seront exclusivement de type A.

A partir de la courbe de saturation expérimentale des hydrates de type A (DARBOURET, 2005, cf. Figure 9), et de différentes données physiques, une feuille de calcul Excel a été créée. Elle permet de situer les caractéristiques d'un sorbet d'hydrates de TBAB à l'équilibre. En voici l'interface :

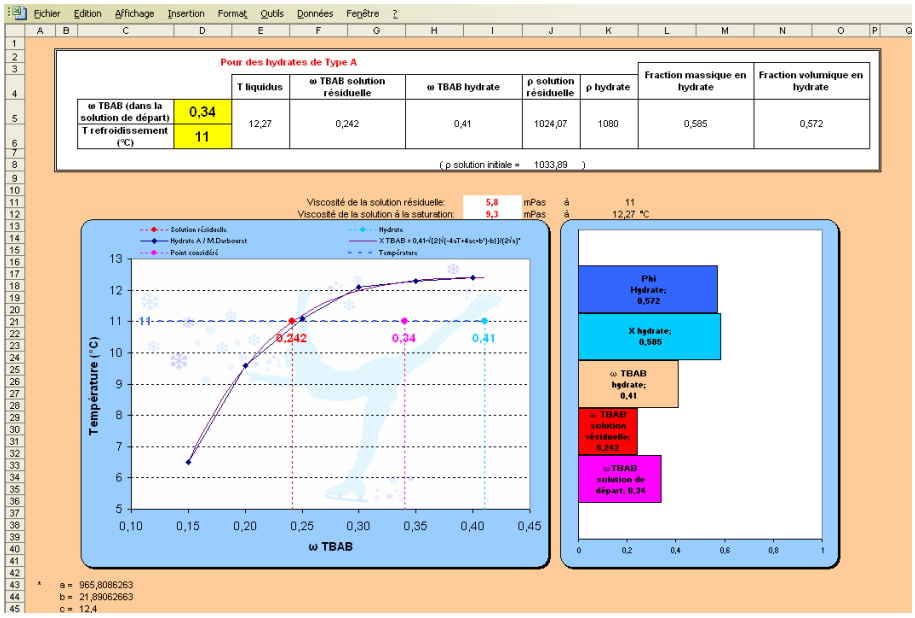


Figure 79 Programme permettant de placer l'état d'une solution de TBAB dans son diagramme de phase

Dans cette feuille de calcul, seules les cases jaunes ont besoin d'être renseignées : il s'agit de la fraction massique en TBAB dans la solution de départ (liquide) avant refroidissement puis cristallisation. La deuxième case jaune concerne la température à laquelle va être abaissée la solution pour former un sorbet. Partant de ces deux entrées, vont être calculés, dans le tableau

du haut : la température du liquidus, la fraction massique en TBAB dans la solution résiduelle, la masse volumique de la solution résiduelle et de la solution à saturation, les fractions massiques et volumiques en hydrates dans le sorbet. Le graphique de gauche place quant à lui le sorbet dans le diagramme de phase des hydrates de type A. Quant au graphique de droite, il fait état de : la fraction volumique en hydrates, la fraction massique en hydrates, la fraction massique en TBAB dans l'hydrate de type A (constante), la fraction massique en TBAB dans la solution résiduelle du sorbet et la fraction massique en TBAB dans la solution de départ liquide.

Si la température renseignée est trop haute, un message apparaît sur la feuille de calcul : « Température trop haute → pas de formation d'hydrates ».

Cette feuille de calcul prend en considération une courbe de tendance qui permet de déduire de la fraction initiale en TBAB dans la solution de départ la température de liquidus. Elle permet également, à partir de la température de refroidissement, de déduire la fraction massique en TBAB de la solution résiduelle.

Cette courbe a été déduite d'une courbe expérimentale (DARBOURET, 2005) et a pour équation :

$$\theta_{liquidus} = -a \cdot (\omega_{TBAB} - 0{,}41)^4 - b \cdot (\omega_{TBAB} - 0{,}41)^2 + c$$

Et réciproquement:

$$\omega_{TBAB} = 0{,}41 - \frac{\sqrt{2 \cdot \left(\sqrt{-4 \cdot a \cdot \theta + 4 \cdot a \cdot c + b^2} - b\right)}}{2 \cdot \sqrt{a}}$$ (Sur notre domaine d'étude de ω_{TBAB})

Avec :
a = 965,8086263214
b = 21,8906266289
c = 12,4
θ en °C

Cette courbe de tendance a une assez bonne concordance avec les points expérimentaux puisque l'écart est toujours inférieur à 1% :

Fraction massique en TBAB		**0,4**	**0,35**	**0,3**	**0,25**	**0,2**	**0,15**
Température de saturation (°C)	Mesures DARBOURET, 2005	12,4	12,3	12,1	11,1	9,6	6,5
	$\theta_{liquidus} = -a \cdot (\omega_{TBAB} - 0.41)^4 - b \cdot (\omega_{TBAB} - 0.41)^2 + c$	12,4	12,31	11,99	11,21	9,56	6,51
Ecart (%)		0	0,08	0,91	0,99	0,42	0,15

Tableau 29 Pourcentages d'écart de notre courbe de tendance avec la courbe de saturation expérimentale (pour des hydrates de Type A)

Les masses volumiques des solutions résiduelles et de la solution initiale à saturation sont quant à elles obtenues à partir de leur fraction massique en TBAB grâce à la relation suivante :

$$\rho_{solution} = 1000 + 99{,}7 \cdot \omega_{TBAB}$$

Cette relation est issue de données expérimentales et son obtention est détaillée dans la Partie 5.5.3. Comme on considère dans cette feuille de calcul la masse volumique de la solution résiduelle (donc sur la courbe de saturation), cette équation simplifiée (par rapport à celle énoncées dans la Partie 1.2.2) est considérée.

La fraction massique en TBAB dans les hydrates est constante (on ne considère que les hydrates de type A) ainsi que leur masse volumique.

A partir de ces données et via la loi des moments, on obtient la fraction massique en hydrates ainsi que la fraction volumique (cf. Partie 1.2.2) qui sont également représentées dans la Figure 79.

Enfin, à partir des températures et des fractions massiques en TBAB, ce programme nous renseigne sur les viscosités de la solution initiale à saturation et de la solution résiduelle (cette relation est détaillée dans la Partie 2.2).

3.3 Conception et fonctionnement électrique

Une fois la tuyauterie mise en place il a fallu alimenter électriquement chaque élément du système :

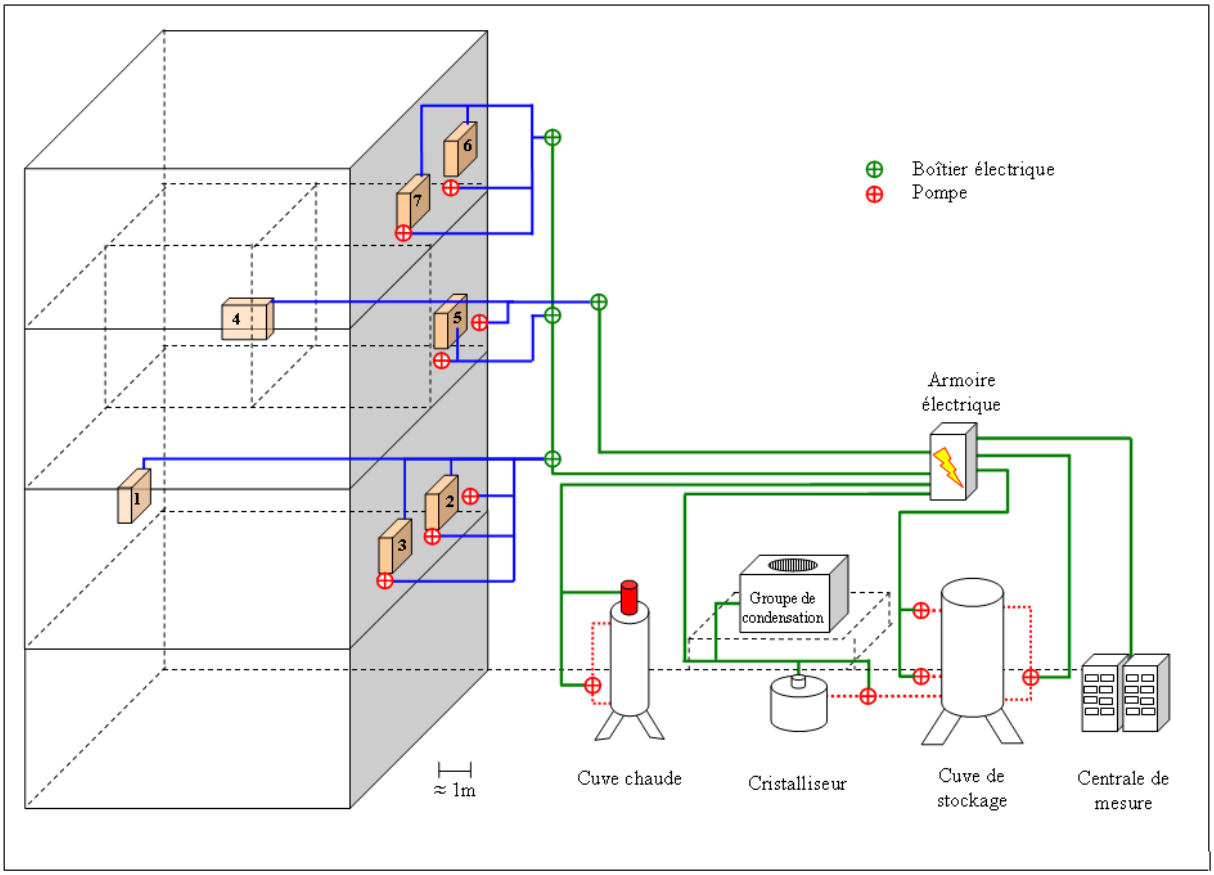


Figure 80 Schéma simplifié des éléments à alimenter électriquement

Le cahier des charges du fonctionnement désiré est résumé ici en quelques points :

- La commande de la phase de génération sera pour l'instant manuelle (mises en route simultanées du groupe de condensation, des racleurs du cristalliseur et de la pompe d'alimentation du cristalliseur).

- L'alimentation de la pompe de douchage sera également commandée manuellement.

- La température de la cuve sera régulée à sa température consigne automatiquement.

- Dans chacune des pièces, un seul des ventilo-convecteurs sera accessible aux utilisateurs (dans les cas où il y a plusieurs ventilo-convecteurs par pièce). Celui-ci sera nommé « ventilo-convecteur maître » et les autres situés dans la même pièce « ventilo-convecteurs esclaves ». En pratique, l'utilisateur réglera un ventilo-convecteur à son besoin, ce qui déclenchera de concert l'ensemble des ventilo-convecteurs de la pièce (avec leurs pompes).

- La « demande en froid » d'une des pièces (mise en route du ventilo-convecteur maître) imposera la mise en route des deux pompes de circulation (pompe à lobes P1 et pompe de dilution P2).

Les locaux de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne disposent d'un réseau électrique assez particulier puisqu'il s'agit un courant triphasé 230V sans neutre. Chaque élément doit donc accepter une alimentation soit en « monophasé » 230V (dans ce cas là 2 phases sont utilisées), soit en triphasé 230V en faisant en sorte d'équilibrer les puissances consommées sur les trois phases. Il a fallu en outre dimensionner les éléments de contrôle (relais, variateurs de fréquence…), de puissance et de sécurité (section des câbles, différents types de disjoncteurs destinés à protéger l'installation des courts circuits et des surintensités). L'Annexe 5 détaille l'alimentation électrique de l'installation.

3.4 Instrumentation

3.4.1 Les capteurs de température et de pression

Des capteurs de température et de pression ont été installés à différents endroits du banc d'essais afin de mesurer les propriétés de la solution de TBAB ou du fluide primaire.

- Les capteurs de température

Il s'agit de sondes de température PT 100 de marque Prosensor. La tête du capteur est équipée d'un convertisseur 4-20 mA. Ces éléments ont été vissés sur des embases en laiton elles-mêmes soudées aux canalisations en cuivre de manière à ce que le bout de la sonde se trouve dans la conduite.

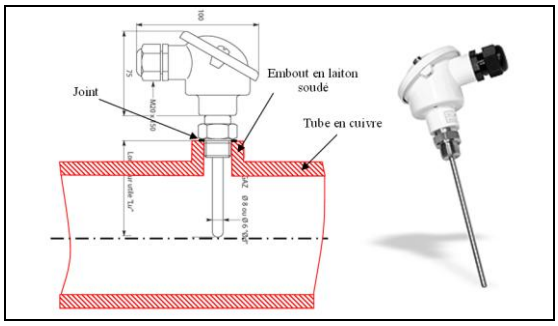


Figure 81 Sondes de température PT100 et leur raccordement physique

- Les capteurs de pression

Deux types de capteurs de pression ont été utilisés : des capteurs de pression relative et des capteurs de pression différentielle.

Les capteurs de pression relative (au nombre de 2 cf. Tableau 30) sont fabriqués par KELLER et sont fixés à la tuyauterie de la même manière que les capteurs de température (Figure 82).

Figure 82 Capteur de pression relative KELLER

Comme il s'agit de capteur de pression relative, ils indiquent une pression nulle à pression atmosphérique. Ainsi, dans certains cas il faudra prendre la précaution de rajouter la valeur de la pression atmosphérique aux acquisitions (notamment pour placer les points dans le diagramme P-H du R407C de la boucle primaire cf. Partie 3.4.3).

Les capteurs de pression différentielle sont des transmetteurs piézorésistifs également fabriqués par Keller (Figure 83). Ils ont été choisis en fonction de leur plage de mesure afin de les adapter au mieux à l'endroit où ils seront placés, dans le but d'avoir la meilleure précision possible (ΔP de 500 mbar à 50 bar). Ces capteurs sont reliés à la tuyauterie (en deux points) par l'intermédiaire de tubes de cuivres (ø 10 mm) piqués par soudure sur les tubes de circulation et vissés sur les capteurs.

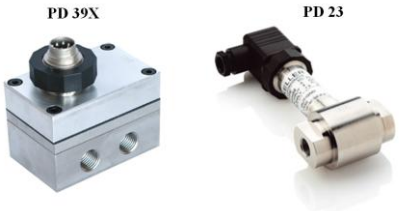


Figure 83 Capteurs de pression différentielle KELLER

Le placement de tous ces capteurs est représenté en Figure 84 et en Figure 85. Leur rôle et leur gamme de mesure sont quant à eux inventoriés dans le Tableau 30.

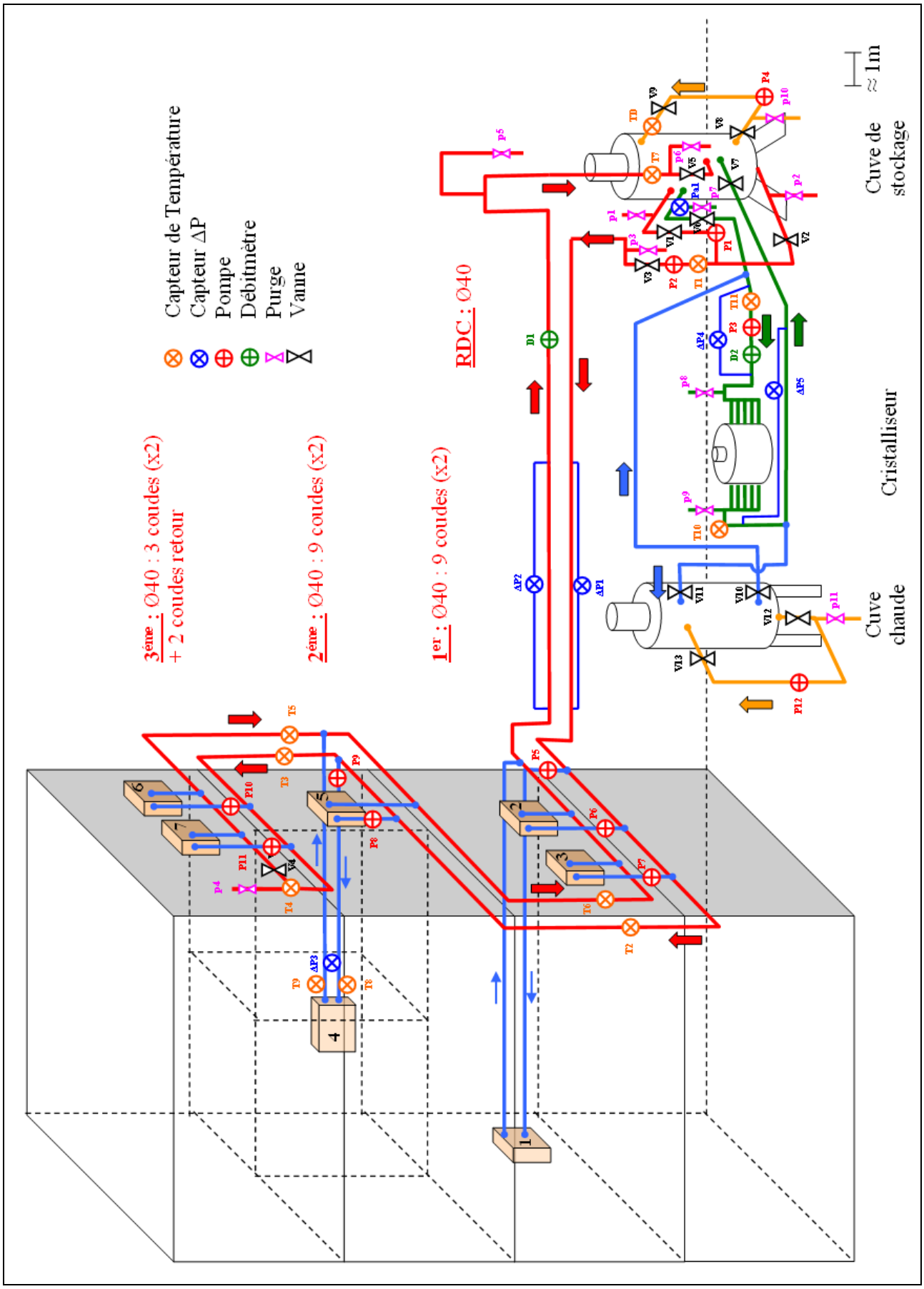


Figure 84 Schéma global de l'installation et repérages des éléments

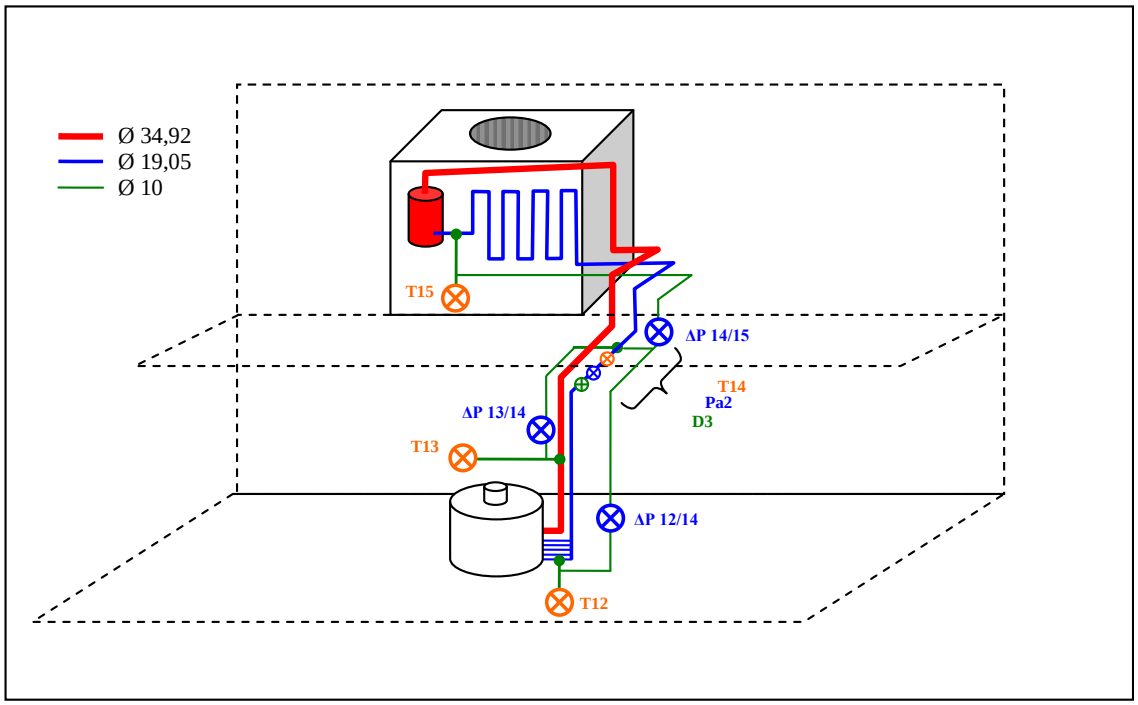


Figure 85 Schéma de la boucle primaire et repérage des capteurs

Capteurs de température:			
N°	**Désignation**	**localisation**	**fluide**
T1	Température d'entrée du fluide dans la boucle (-10/40°C)	boucle de circulation	TBAB
T2	Température aller de circulation 1er étage (-10/40°C)		
T3	Température aller de circulation 2eme étage (-10/40°C)		
T4	Température au sommet de la boucle (3eme étage) (-10/40°C)		
T5	Température retour de circulation 2eme étage (-10/40°C)		
T6	Température retour de circulation 1er étage (-10/40°C)		
T7	Température de retour dans la cuve (-10/40°C)		
T8	Température d'aspiration du fluide dans le ventilo-c (-10/40°C)	ventilo - convecteur instrumentalisé	
T9	Température de refoulement du fluide du ventilo-c (-10/40°C)		
T10	Température d'aspiration du fluide dans le cristalliseur (-10/40°C)	boucle de génération	
T11	Température de refoulement du fluide du cristalliseur (-10/40°C)		
TD	Température du fluide de douchage (-10/40°C)	boucle de douchage	
T12	Température du liquide à l'entrée du cristalliseur (-50/100°C)	boucle primaire	R407C
T13	Température du gaz à la sortie du cristalliseur (-50/100°C)		
T14	Température du liquide à la sortie du groupe de condensation (-10/40°C)		
T15	Température du fluide entre le compresseur et le condenseur (-50/500°C)		

Capteurs différentiels de pression:			
N°	**Désignation / rôle**		**fluide**
ΔP1	ΔP à l'aller / déterminer la fraction de solide à l'aller (réf. PD23 0-5bar)	boucle de circulation	TBAB
ΔP2	ΔP au retour / déterminer la fraction de solide au retour (réf. PD23 0-5bar)		
ΔP3	ΔP d'un échangeur (réf. PD23 0-500mbar)	ventilo - convecteur instrumentalisé	
ΔP4	ΔP à l'aller / déterminer la fraction de solide à l'aller (réf. PD23 0-500mbar)	boucle de refroidissement	
ΔP5	ΔP au retour / déterminer la fraction de solide au retour du cristalliseur (réf. PD23 0-50bar)		
ΔP 12/14	ΔP entre T12 et T14 / déterminer la pression en T12 (grâce à Pa2) (réf. PD39X 0-500mbar measuring 300bar)	boucle primaire	R407C
ΔP 13/14	ΔP entre T13 et T14 / déterminer la pression en T13 (grâce à Pa2) (réf. PD39X 0-500mbar measuring 300bar)		
ΔP 14/15	ΔP entre T14 et T15/ déterminer la pression en T15 (grâce à Pa2) (réf. PD39X 0-500mbar measuring 300bar)		

Capteurs de pression relative :			
N°	**Désignation / rôle**		**fluide**
Pa1	Pression au niveau de l'aspiration supérieure de la cuve / estimer la quantité de fluide dans la cuve (hauteur) (réf. PA21S 0-35bar)	boucle de circulation	TBAB
Pa2	Pression en T14 / (cf. capteurs différentiels de pression) (réf. PA2-100, 0-100bar)	boucle primaire	R407C

Tableau 30 Repérage et rôles des capteurs de l'installation

3.4.2 Les débitmètres

On peut voir sur la Figure 84 et sur la Figure 85 que trois débitmètres sont prévus. Dans la réalité seuls deux ont été installés, le lieu du débitmètre « D1 » étant le lieu d'une section amovible, elle peut accueillir le débitmètre « D2 ». Les débitmètres D1 et D2 sont donc en réalité un seul et même débitmètre qu'il faut déplacer.
Les débitmètres sélectionnés sont des débitmètres massiques à effet Coriolis dans lesquels le fluide est mis en circulation dans un tube qui a une forme en « U ». Ce tube est soumis à des vibrations et la circulation du fluide va provoquer une torsion du tube en « U ». Du temps de déphasage entre les vibrations imposées au tube et la torsion qui résulte du passage du fluide va dépendre le débit massique de manière proportionnelle (GAILLEDREAU, 1996).

Les deux débitmètres sont issus de la gamme Micro Motion de chez EMERSON. « D3 » est un débitmètre de série R (Figure 86). Quant à « D2 », il s'agit d'un débitmètre de série F. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Débitmètre	Grandeur mesurée	Etendue de mesure	Précision	Remarque
Série R	Débit	0 – 1000 l/h	0,5% du point de mesure	Ces 3 grandeurs sont accessibles sur les afficheurs via un module HART Tri-Loop (elles peuvent donc toutes être enregistrées au fil du temps sur le système d'acquisition)
	Température	0 – 50°C	≈ 0,1°C	
	Masse volumique	500 – 1500 kg/m^3	2 kg/m^3	
Série F	Débit	0 – 15 t/h	0,5% du point de mesure	Seule cette grandeur est renvoyée au système d'acquisition
	Température	0 – 50°C	≈ 0,1°C	Ces deux grandeurs sont consultables uniquement sur l'afficheur du débitmètre
	Masse volumique	500 – 1500 kg/m^3	2 kg/m^3	

Tableau 31 Caractéristiques des débitmètres MICROMOTION

Le débitmètre « D2 » est destiné à être placé sur les boucles contenant la solution de TBAB alors que le débitmètre « D3 » est placé sur la boucle primaire, entre le condenseur et le détendeur, là où le R407C est 100% liquide.

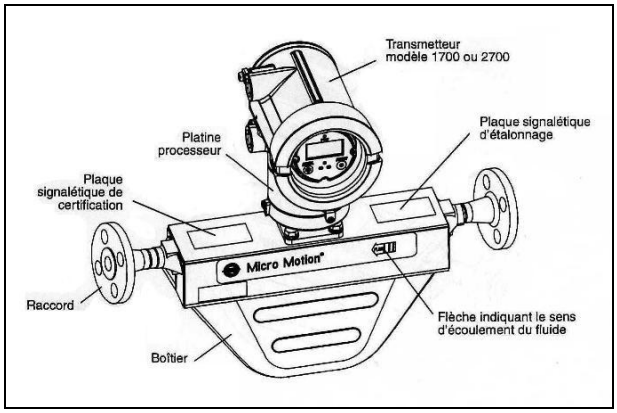


Figure 86 Débitmètre MICRO MOTION (série R)

3.4.3 L'acquisition des grandeurs mesurées

Comme évoqué dans la Partie 3.4.1, les sondes de température sont munies de convertisseurs 4 – 20 mA. Les capteurs de pressions renvoient eux aussi des signaux 4 – 20 mA. Ces signaux sont renvoyés vers des afficheurs de marque WEST (8010). Ces afficheurs sont réunis sur deux baies d'instrumentation situées devant l'installation (cf. Figure 87) :

Figure 87 Baies d'instrumentation

L'ensemble des afficheurs est relié, via une liaison série RS485 à un PC d'acquisition. L'acquisition est effectuée avec le logiciel LABVIEW dont voici l'interface :

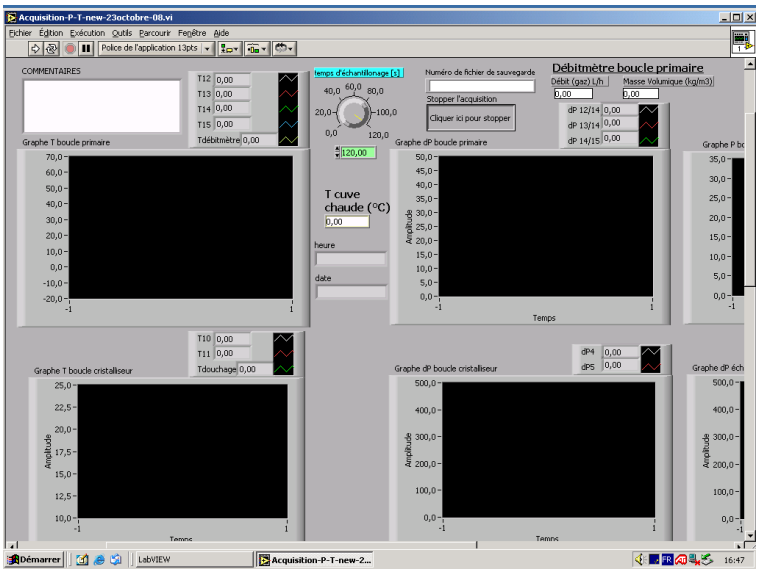


Figure 88 Interface de l'acquisition LABVIEW

Au début de chaque essai, avant de démarrer l'acquisition, le nom que portera le fichier de compilation de données doit être renseigné. Le temps d'échantillonnage doit également être paramétré (ce qui correspond à l'intervalle de temps entre deux mesures de l'ensemble des capteurs). Comme les afficheurs WEST sont reliés par une liaison série, LABVIEW interroge chacun d'entre eux les uns après les autres. Afin qu'il n'y ait pas de conflit lors de l'acquisition, une interrogation de l'afficheur de 100 ms suivi d'un temps d'attente de 200 ms avant d'interroger l'afficheur suivant sont imposés. Comme près d'une trentaine de capteurs sont à interroger, **il ne faudra donc pas mettre un temps d'échantillonnage inférieur à 10 secondes.**

Sur cette interface plusieurs graphiques permettent de suivre l'évolution des différents capteurs en fonction du temps. Une case intitulée « commentaire » permet de noter des remarques propres au déroulement de l'essai.
Deux fichiers d'acquisitions sont ainsi enregistrés: un fichier EXCEL qui reprend, en fonction du temps, toutes les données de chaque capteur et un fichier au format texte qui fait état, toujours en fonction du temps, de l'ensemble des commentaires renseignés durant l'essai.

Ces deux fichiers seront ensuite copiés/collés dans un « masque » EXCEL (cf. Annexe 7). Ce masque permet en effet de tracer automatiquement les graphes de chaque capteur et d'indexer les commentaires. Il permet en outre de tracer en semi-automatique l'évolution du cycle de la boucle primaire dans le diagramme P-H du R407C et d'évaluer les puissances mises en jeu.

Voici comment se présente l'interface de ce masque :

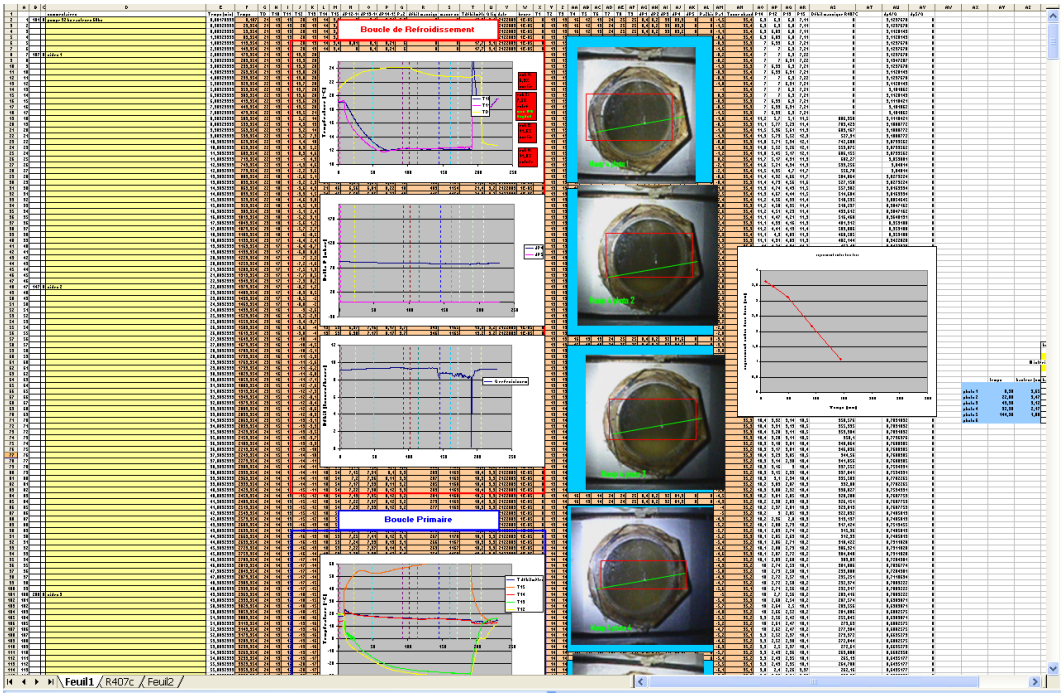


Figure 89 Interface du masque de récupération d'acquisition, feuille 1

C'est dans cette première feuille que sont effectués les copier/coller des deux fichiers d'acquisition capteurs et commentaires (cf. méthode en Annexe 7). L'acquisition de chaque capteur est alors tracée dans des graphes en fonction du temps. Les commentaires sont notés en bas de feuille (non visible sur la Figure 89) et repérables sur chaque graphe à l'aide de traits verticaux en pointillés.
Dans ce fichier Excel, les valeurs de P12, P13 et P15 sont calculées automatiquement à partir de la valeur de P14 (capteur de pression relative) et des capteurs de pression différentielle ΔP12/14, ΔP13/14 et ΔP14/15.

Des mesures complémentaires peuvent être effectuées et reportées sur cette feuille de calcul (Figure 89) : elles concernent des photos de l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'hydrates sur les plaques du cristalliseur (cf. Partie 4.1.2). Grâce à ces mesures, une évaluation de la puissance consacrée à former des hydrates adhérents peut être effectuée.

Cette puissance est évaluée, à partir des mesures de la variation de l'épaisseur de la couche d'hydrate sur la surface d'une plaque (en considérant que toutes les plaques sont l'objet du même phénomène) de la manière suivante :

$$P_{hydrates\quad adhérents} = \frac{\Delta m \cdot L}{\Delta t}$$

Avec :

Δm	Masse d'hydrates formés durant la période Δt
Δt	Temps entre deux mesures d'épaisseur d'hydrates adhérents
L	Chaleur latente de fusion des hydrates

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

$$\Delta m = m_2 - m_1 = (h_2 - h_1) \cdot Nb \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho_{hydrates}$$

Avec :

t_1 et t_2	Instant des mesures d'épaisseur d'hydrates
m_1 et m_2	Masses d'hydrates à t_1 et t_2
h_1 et h_2	Hauteurs d'hydrates sur les plaques à t_1 et t_2
Nb	Nombre de plaques (2x5)
r	Rayon intérieur d'un étage du cristalliseur (40cm)
$\rho_{hydrates}$	Masse volumique des hydrates de TBAB

La puissance consacrée à produire des hydrates adhérents est reportée sous forme de graphe dans la feuille « R407C » :

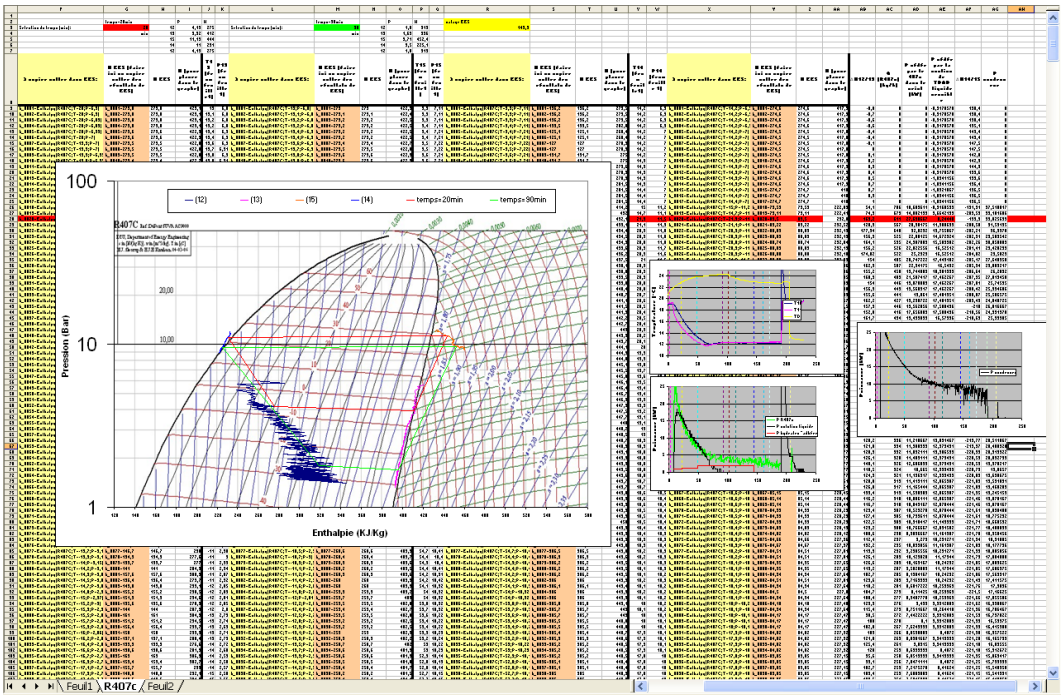


Figure 90 Interface du masque de récupération d'acquisition, feuille « R407C »

Dans la feuille du masque représentée en Figure 90 sont également reprises les données des 4 points cardinaux de la boucle primaire (pressions et températures aux points 12, 13, 14 et 15). Le logiciel EES permet ensuite, pour chaque point, en fonction de P et de T, de déterminer la valeur de l'enthalpie du R407C. A partir de la pression et de l'enthalpie il est ensuite possible de représenter l'évolution du cycle primaire dans le diagramme P-H du R407C.

Grâce à l'acquisition de la valeur du débit en R407C (capteur D3), cette feuille calcule également les puissances mises en jeu par ce fluide dans le condenseur et dans l'évaporateur d'après les relations suivantes :

$$P_{R407c \quad dans \quad le \quad cristallis\,eur} = Q \cdot \Delta H12/13 = Q \cdot \left(H13\{P13,T13\} - H12\{P12,T12\}\right)$$
$$P_{R407c \quad dans \quad le \quad condenseur} = Q \cdot \Delta H14/15 = Q \cdot \left(H15\{P15,T15\} - H14\{P14,T14\}\right)$$

Avec :
Q Le débit massique de la boucle primaire (mesuré avec le débitmètre D3)
H L'enthalpie massique du R407C déterminé avec EES en fonction de P et T au point considéré

La puissance cédée par la solution de TBAB entre son entrée et sa sortie du cristalliseur figure également dans les graphiques de cette feuille de calcul. Elle est calculée de la manière suivante :

$$P_{solution \quad liquide \quad de \quad TBAB} = Q_{boucle \quad de \quad génération} \cdot Cp_{solution \quad liquide \quad de \quad TBAB} \cdot (T10 - T11)$$

Avec :
$T10$ et $T11$ Les températures d'entrée et de sortie de la solution de TBAB
$Q_{boucle \quad de \quad génération}$ Le débit renseigné par le débitmètre D2

On remarque que cette relation ne considère que la chaleur sensible d'abaissement de température de la solution liquide. Elle n'est valable que lors de la première phase du refroidissement de la solution, c'est-à-dire avant le début de la cristallisation de la solution.

3.4.4 Les énergimètres

Afin de pouvoir établir un bilan énergétique de l'installation, notamment la détermination d'un « COP » (Coefficient de Performance, cf. Partie 4.2), celle-ci a été munie d'un système permettant de mesurer l'énergie (ou la puissance) consommée, c'est-à-dire l'énergie électrique.
Les « énergimètres », également appelés « wattmètres » ou « EMN » (Energy Meter Node) sont des compteurs d'énergie électrique.
La puissance consommée par des éléments alimentés par des tensions et des courants sinusoïdaux est la puissance active. Elle s'exprime de la manière suivante pour une phase :

$$P = U \cdot I \cdot \cos(\phi) = \frac{U_{\max} \cdot I_{\max}}{2} \cdot \cos(\phi)$$

Avec U et I les valeurs efficaces de la tension et de l'intensité.

$\cos(\phi)$ est appelé facteur de puissance, ϕ étant le déphasage de la tension par rapport au courant.
Si on considère que les éléments sont des récepteurs électriques équilibrés (même puissance consommées sur chaque phase) on a la relation suivante :

$$P = \sqrt{nombre \quad de \quad phases} \cdot U \cdot I \cdot \cos(\phi)$$

Il faut donc qu'un énergimètre soit capable de mesurer le courant, la tension et leur déphasage. C'est pour cela que les énergimètres sont munis de capteurs de courant qui sont en réalité des bobines d'induction (également appelées « CT » pour Current Transformer). L'énergimètre est également constitué d'un module de traitement de signal relié aux phases de l'élément dont on souhaite mesurer la consommation électrique.
Deux types d'énergimètres ont été nécessaires afin de mesurer les puissances consommées par les éléments alimentés par 2 phases et les éléments alimentés par 3 phases.

Les énergimètres sont tous issus de la gamme LEM (Figure 91).

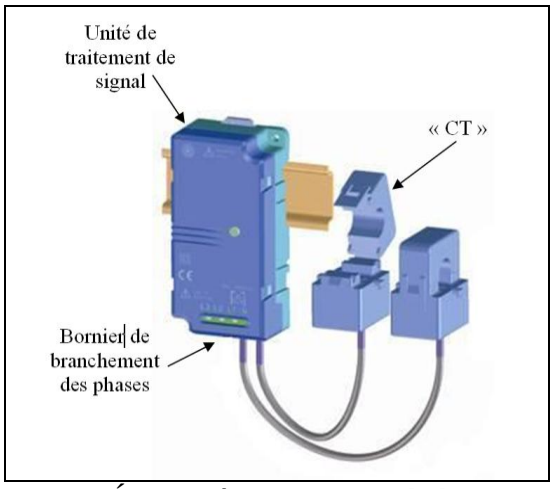


Figure 91 Énergimètre « EMN » de la marque LEM

Dans le Tableau 32 sont répertoriés les éléments équipés d'énergimètres ainsi que les types d'énergimètres utilisés dans le but de pouvoir diagnostiquer précisément la part de consommation de chaque élément et de pouvoir ainsi connaître les points susceptibles d'être améliorés.

N°	Désignation	Type EMN	N° EMN
1	Disjoncteur général	100 D3	106
2	Pompe cristalliseur	20 D3	107
3	Pompe circulation	20 W2	164
4	Pompe de dilution	20 W2	186
5	Agitation cristalliseur	20 W2	167
6	Groupe de condensation	100 D3	119
7	Pompe de douchage	20 W2	175
8	Ventilo convecteurs	20 W2	163
9	Ventilo convecteur	20 W2	166
10	Baie d'instrumentation	20 W2	168
11	Thermoplongeur	100 D3	49

Tableau 32 Les éléments instrumentés d'énergimètres

Les références de type « D3 » et « W2 » correspondent respectivement à des EMN destinés à mesurer la puissance consommée d'un élément triphasé sans neutre et d'un élément monophasé. Dans le premier cas deux CT et 3 prises de tension sont nécessaires alors que pour le deuxième type d'EMN un seul CT et deux prises de tension sont nécessaires. Le numéro placé devant la référence (20 ou 100) correspond quant à lui à l'intensité maximale que l'EMN peut mesurer.

Les EMN de type « D3 » et « W2 » ont été raccordés selon les schémas suivants :

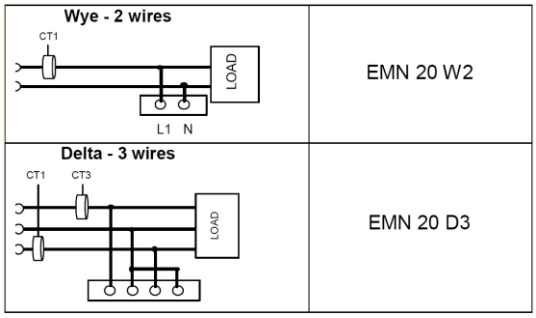


Figure 92 Schémas de branchements des EMN de type W2 et D3

Les voici en place dans les deux armoires électriques (sur les portes):

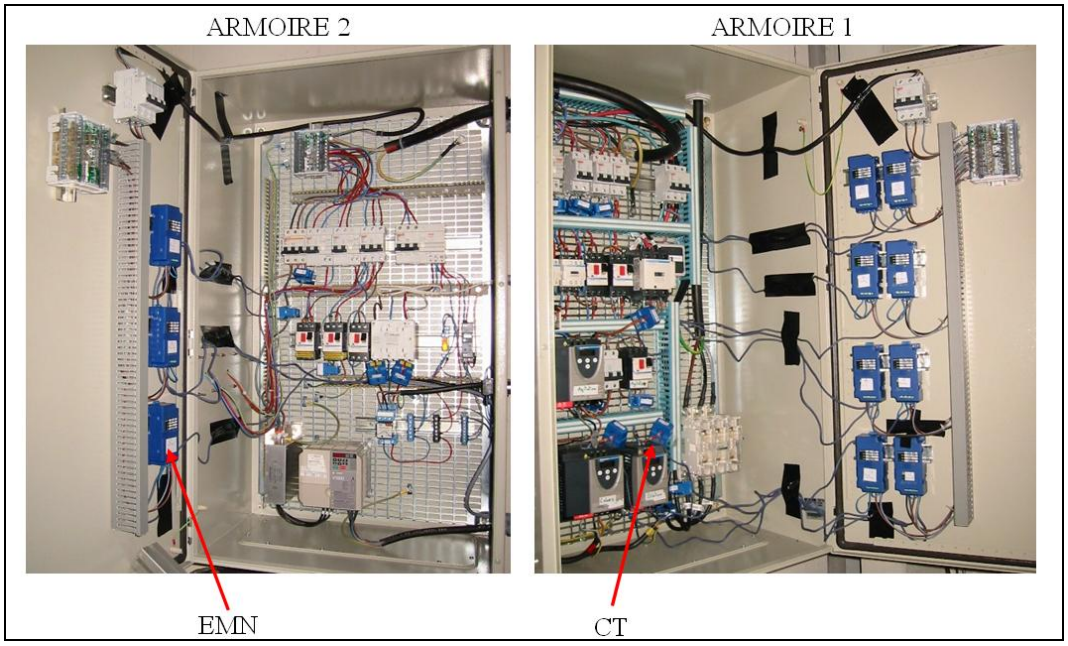


Figure 93 Mise en place des énergimètres dans les armoires électriques

On remarque que pour chaque armoire les piquages de tension n'ont pas été faits directement sur les éléments à mesurer. En effet, pour chaque armoire, un disjoncteur et un répartiteur de phases ont été mis en amont (cf. Annexe 5). Cela permet de simplifier les branchements et de pouvoir couper l'alimentation des EMN lorsque ceux-ci ne sont pas utilisés (les EMN sont auto alimentés par les phases qu'ils mesurent). Nous pouvons également observer sur la Figure 93 que les CT sont installés en amont des variateurs de fréquence. Ceci permet en effet de garder une meilleure précision des énergimètres qui sont prévus pour effectuer leur mesure à une fréquence de 50Hz.

Chaque EMN communique par onde radio (RF) avec un collecteur de données RF (de type DIS-ELEC-MG 100) capable de gérer jusqu'à 100 EMN.

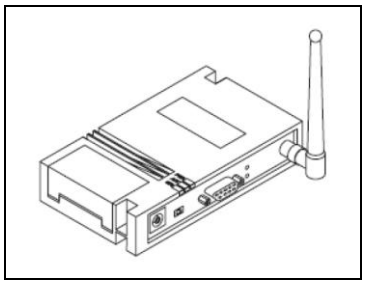


Figure 94 Collecteur de données RF DIS-ELEC-MG de marque LEM

Ce collecteur de données communique par liaison série RS232 avec le PC d'acquisition muni du logiciel de paramétrage et d'acquisition dont voici l'interface :

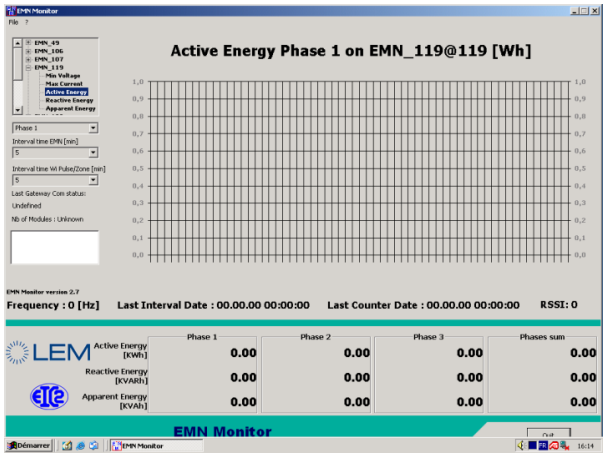


Figure 95 Interface du logiciel d'acquisition DIS-ELEC

Le collecteur de données reconnaît automatiquement chaque EMN installés. Ils possèdent tous un numéro (cf. Tableau 32) et sont répertoriés dans la fenêtre se trouvant en haut à gauche de la Figure 95. Pour chaque phase de chaque EMN peuvent être observés, dans la zone graphique centrale, les 5 données suivantes : « Min Voltage », « Max Current », « Active Energy », « Reactive Energy » et « Apparent Energy ». Comme dit précédemment, c'est principalement la mesure de l'énergie active qui nous intéresse. Il est cependant également intéressant de pouvoir surveiller en temps réel l'évolution des autres valeurs comme notamment celle du courant maximal qui peut traduire directement un échauffement anormal de certains composants (particulièrement le moteur des racleurs du générateur). Le logiciel enregistre en parallèle, pour chaque EMN deux fichiers Excel :

Le premier fichier est nommé « n°EMN_count_année_mois ». Dans ce fichier un point est enregistré toutes les minutes. 16 colonnes sont présentes :

EMN_id (n° de l'EMN) / Date / Frequency [Hz] / Active Energy Phase 1 [KWh] / Active Energy Phase 2 [KWh] / Active Energy Phase 3 [KWh] / Active Energy Sum [KWh] / Reactive Energy Phase 1 [KVARh] / Reactive Energy Phase 2 [KVARh] / Reactive Energy Phase 3 [KVARh] / Reactive Energy Sum [KVARh] / Apparent Energy Phase 1 [KVAh] / Apparent Energy Phase 2 [KVAh] / Apparent Energy Phase 3 [KVAh] / Apparent Energy Sum [KVAh] / RSSI Level.

Les énergies apparaissant dans ce tableau sont des énergies cumulées depuis le moment du début de l'acquisition (cf. Tableau 33).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	EMN_Id	Date	Frequency [H	Active Energy	Active Energy	Active Energy	Active Energy	Reactive Ener	Reactive Ener	Reactive Ener	Reactive Ener	Apparent Ene	Apparent Ene	Apparent Ene	Apparent Ene	RSSI Level
2	175	2010.01.19 09:46:48	0.00	9.61	0.00	0.00	9.61	0.07	0.00	0.00	0.07	27.42	0.00	0.00	27.42	19
3	175	2010.01.19 09:47:52	50.00	9.67	0.00	0.00	9.67	0.07	0.00	0.00	0.07	27.49	0.00	0.00	27.49	19
4	175	2010.01.19 09:48:52	50.00	9.73	0.00	0.00	9.73	0.07	0.00	0.00	0.07	27.55	0.00	0.00	27.55	19
5	175	2010.01.19 09:49:52	50.00	9.79	0.00	0.00	9.79	0.07	0.00	0.00	0.07	27.61	0.00	0.00	27.61	20
6	175	2010.01.19 09:50:57	50.00	9.85	0.00	0.00	9.85	0.07	0.00	0.00	0.07	27.67	0.00	0.00	27.67	20
7	175	2010.01.19 09:51:57	50.00	9.91	0.00	0.00	9.91	0.07	0.00	0.00	0.07	27.73	0.00	0.00	27.73	20
8	175	2010.01.19 09:52:57	50.00	9.97	0.00	0.00	9.97	0.07	0.00	0.00	0.07	27.79	0.00	0.00	27.79	20
9	175	2010.01.19 09:53:57	50.00	10.03	0.00	0.00	10.03	0.07	0.00	0.00	0.07	27.85	0.00	0.00	27.85	18
10	175	2010.01.19 09:54:57	50.00	10.09	0.00	0.00	10.09	0.07	0.00	0.00	0.07	27.91	0.00	0.00	27.91	19
11	175	2010.01.19 09:56:01	50.00	10.16	0.00	0.00	10.16	0.07	0.00	0.00	0.07	27.97	0.00	0.00	27.97	19
12	175	2010.01.19 09:57:01	50.00	10.22	0.00	0.00	10.22	0.07	0.00	0.00	0.07	28.03	0.00	0.00	28.03	18
13	175	2010.01.19 09:58:01	50.00	10.28	0.00	0.00	10.28	0.07	0.00	0.00	0.07	28.09	0.00	0.00	28.09	18
14	175	2010.01.19 09:59:01	50.00	10.34	0.00	0.00	10.34	0.07	0.00	0.00	0.07	28.15	0.00	0.00	28.15	18
15	175	2010.01.19 10:00:01	50.00	10.40	0.00	0.00	10.40	0.07	0.00	0.00	0.07	28.21	0.00	0.00	28.21	18
16	175	2010.01.19 10:01:06	50.00	10.46	0.00	0.00	10.46	0.08	0.00	0.00	0.08	28.28	0.00	0.00	28.28	18
17	175	2010.01.19 10:02:06	50.00	10.52	0.00	0.00	10.52	0.08	0.00	0.00	0.08	28.34	0.00	0.00	28.34	19
18	175	2010.01.19 10:03:06	50.00	10.58	0.00	0.00	10.58	0.08	0.00	0.00	0.08	28.40	0.00	0.00	28.40	19
19	175	2010.01.19 10:04:06	50.00	10.64	0.00	0.00	10.64	0.08	0.00	0.00	0.08	28.46	0.00	0.00	28.46	20
20	175	2010.01.19 10:05:06	50.00	10.70	0.00	0.00	10.70	0.08	0.00	0.00	0.08	28.52	0.00	0.00	28.52	18
21	175	2010.01.19 10:06:12	50.00	10.77	0.00	0.00	10.77	0.08	0.00	0.00	0.08	28.58	0.00	0.00	28.58	18
22																
23																
24																

Tableau 33 Fichier cumulé des énergies électriques

Le deuxième fichier est quant à lui nommé « n°EMN_intl _année_mois ». Un point est enregistré toutes les 5 minutes. Il possède 20 colonnes :

EMN_Id / Date / Min Voltage Phase 1 [V] / Min Voltage Phase 2 [V] / Min Voltage Phase 3 [V] / Max Current Phase 1 [A] / Max Current Phase 2 [A] / Max Current Phase 3 [A] / Active Energy Phase 1 [KWh] / Active Energy Phase 2 [KWh] / Active Energy Phase 3 [KWh] / Active Energy Sum [KWh] / Reactive Energy Phase 1 [KVARh] / Reactive Energy Phase 2 [KVARh] / Reactive Energy Phase 3 [KVARh] / Reactive Energy Sum [KVARh] / Apparent Energy Phase 1 [KVAh] / Apparent Energy Phase 2 [KVAh] / Apparent Energy Phase 3 [KVAh] / Apparent Energy Sum [KVAh].

Dans ce tableau, les énergies ne sont pas cumulées. Elles correspondent, pour chaque ligne, à l'énergie consommée durant 5 minutes. Dans la figure ci-dessous est représenté un exemple dans lequel une mesure a été effectuée sur un élément connu (un aérotherme d'une puissance de 3,5 kW) :

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	
1	EMN_Id	Date	Min Voltage F	Min Voltage F	Min Voltage F	Max Current I	Max Current I	Max Current I	Active Energy	Active Energy	Active Energy	Active Energy Sum [Wh]	Reactive Ene	Re
2	175	2010.01.19 09:46:16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
3	175	2010.01.19 09:50:00	237.36	0.00	0.00	15.18	0.00	0.00	223.88	0.00	0.00	223.88	2.38	0.0
4	175	2010.01.19 09:55:00	237.72	0.00	0.00	15.09	0.00	0.00	298.38	0.00	0.00	298.38	2.94	0.0
5	175	2010.01.19 10:00:00	237.80	0.00	0.00	15.10	0.00	0.00	299.81	0.00	0.00	299.81	2.88	0.0
6	175	2010.01.19 10:05:00	237.92	0.00	0.00	15.10	0.00	0.00	298.75	0.00	0.00	298.75	2.81	0.0

Dans ce fichier un point est enregistré toutes les 5 minutes

Pour cet essai un EMN 20-W2 a été branché sur un aérotherme de 3,5 kW (monophasé).

298,75 Wh = 1 075 500 J

1 075 500 J / 5 min = 3,585 kW

Tableau 34 Fichier des énergies électriques non cumulées

On constate sur le Tableau 34 qu'entre 10h00 et 10h05, l'énergie active consommée par l'aérotherme est de 298,75 Wh. Sur 5 minutes, cela représente bien une puissance d'environ 3,5kW.

Afin de rendre plus rapide le traitement de ces tables de données, un « masque » sous Excel permettant de tracer la puissance active consommée par chaque élément ainsi que l'intensité de ses différentes phases a été mis en place. La méthode pour remplir ce masque à partir des fichiers « n°EMN_intl _année_mois » récupérés par le système d'acquisition est expliquée en Annexe 8.

4 Résultats expérimentaux

Cette partie va permettre de mettre en avant les résultats des essais sur les différentes boucles du prototype. Des conclusions sur son fonctionnement actuel vont ainsi pouvoir être dressées afin de proposer quelques améliorations et développements.

4.1 Interprétation des résultats

4.1.1 Comportement de la boucle primaire

La boucle primaire est constituée d'une unité de condensation LENNOX du commerce dans laquelle se trouvent le compresseur et le condenseur tous deux placés en extérieur. Le détendeur se trouve quant à lui à l'intérieur du bâtiment, peu avant l'entrée de l'évaporateur. Ce dernier élément est en réalité situé à l'intérieur des plaques du générateur d'hydrates. Le fluide circulant dans cette boucle est du R407C. La description technologique de la boucle primaire a été traitée dans la Partie 3.2.3. Quant à l'instrumentation, elle a été détaillée dans la Partie 3.4. Le repérage et la localisation des différents capteurs ont été effectués sur la Figure 85 et sont reprises dans la Figure 96 :

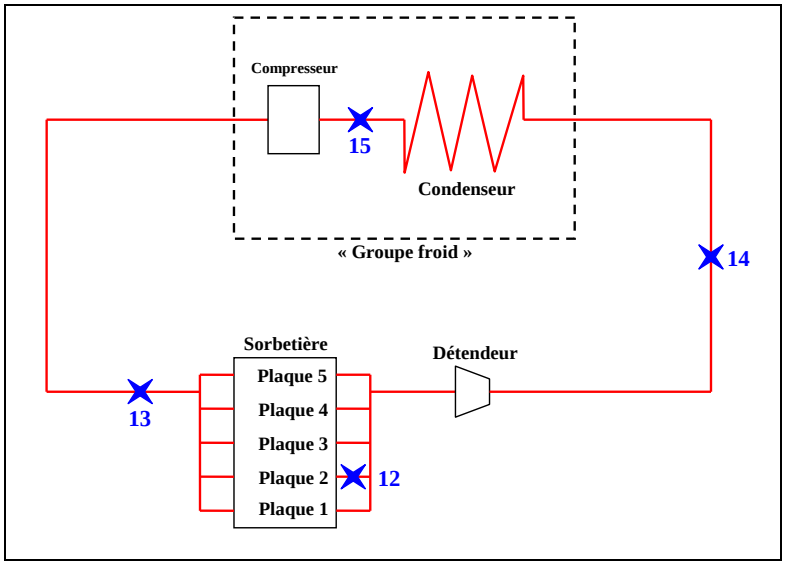


Figure 96 Localisation des capteurs sur la boucle primaire

4.1.1.1 Les mesures sur la boucle primaire

Les essais ont été répétés et présentent tous des résultats similaires. Dans cette partie un de ces essais va être pris en exemple. Les conditions opératoires nominales sont : une alimentation de la pompe de génération à 32 Hz (débit d'environ 10 m^3/h), une vitesse de rotation des « racleurs » du générateur de 43 tr/min (alimentation du moteur à 50 Hz) et une température initiale de la solution de TBAB d'environ 19°C.

Les relevés ci-dessous concernent les relevés des capteurs de températures et de pressions placés aux points 12, 13, 14 et 15 au cours de l'expérience :

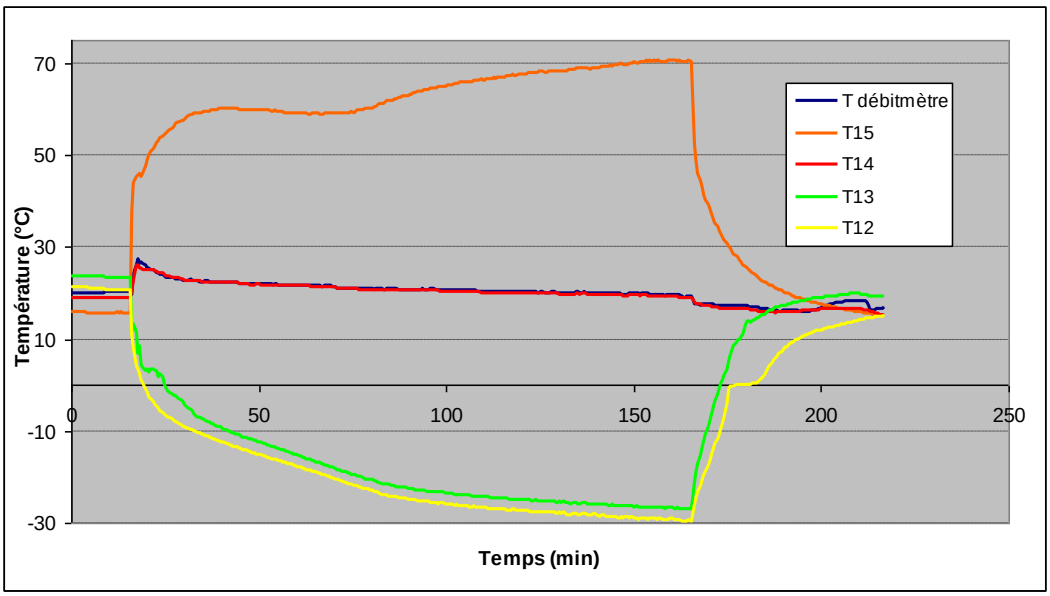


Figure 97 Relevés des capteurs de températures de la boucle primaire

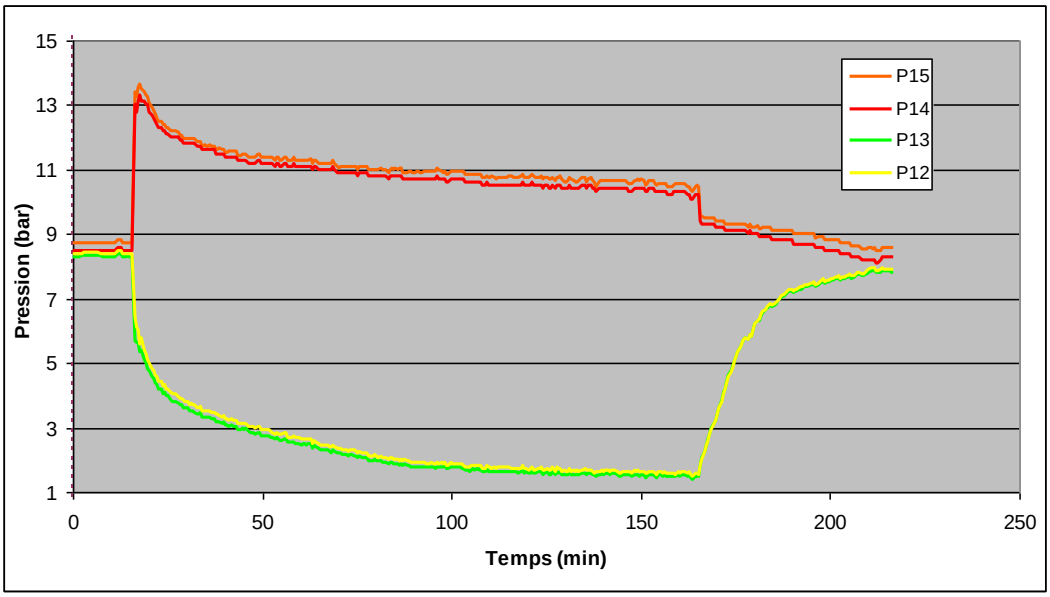


Figure 98 Relevés des capteurs de pression de la boucle primaire

A partir des mesures de température et de pression effectuées en chaque points (Figure 97 et Figure 98) il est possible de calculer l'enthalpie du R407C (pour cela le logiciel EES est utilisé, cf. Partie 3.4.3). On peut donc tracer pour chacun des 4 points (12, 13, 14 et 15) leur évolution au fil du temps (ici entre 15 et 165 min, c'est-à-dire du début de l'essai et jusqu'à l'arrêt de la boucle primaire) dans un diagramme enthalpique (P/H) :

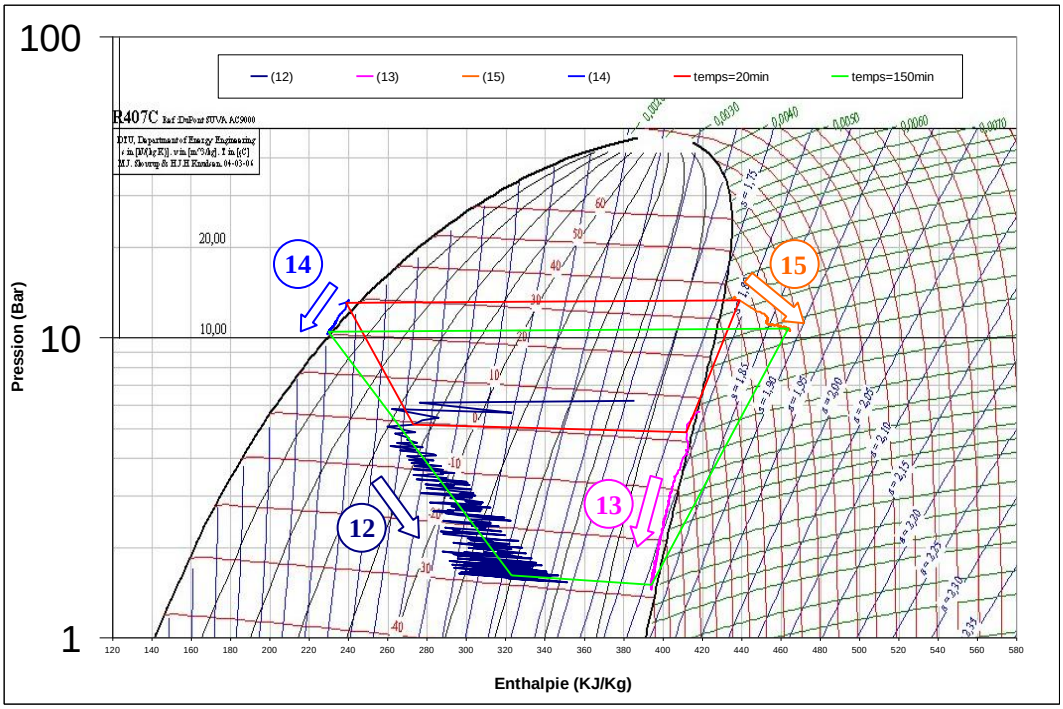


Figure 99 Evolution des 4 points de la boucle primaire au cours de l'essai

On constate que la « HP » (Haute Pression) passe d'environ 14 à 10 bar entre 20 et 150 min tandis que la « BP » (Basse Pression) passe d'environ 5 à 1,5 bar. Les cycles à 20 et 150 minutes sont respectivement tracés en rouge et en vert sur la Figure 99. La justesse de mesure des capteurs de température T13, T14 et T15 a été confirmée par une séance d'essais au cours de laquelle d'autres sondes de température ont été placées en ces points (cf. Annexe 9).

Les 4 points (13, 15, 14 et 12) vont maintenant être repris séparément :

- Le point 13 (sortie de l'évaporateur) est proche de la courbe de rosée.

Il est important qu'en ce point on n'ait pas de R407C sous forme liquide (car ceci risque d'endommager le compresseur). De part le manque de précision du graphique (diagramme P/H), on ne peut pas affirmer qu'il n'y ait plus de liquide en ce point. Cependant, à partir des mesures de P13 et de T13, le logiciel EES permet également de calculer le pourcentage de vapeur du R407C (cf. Figure 100) :

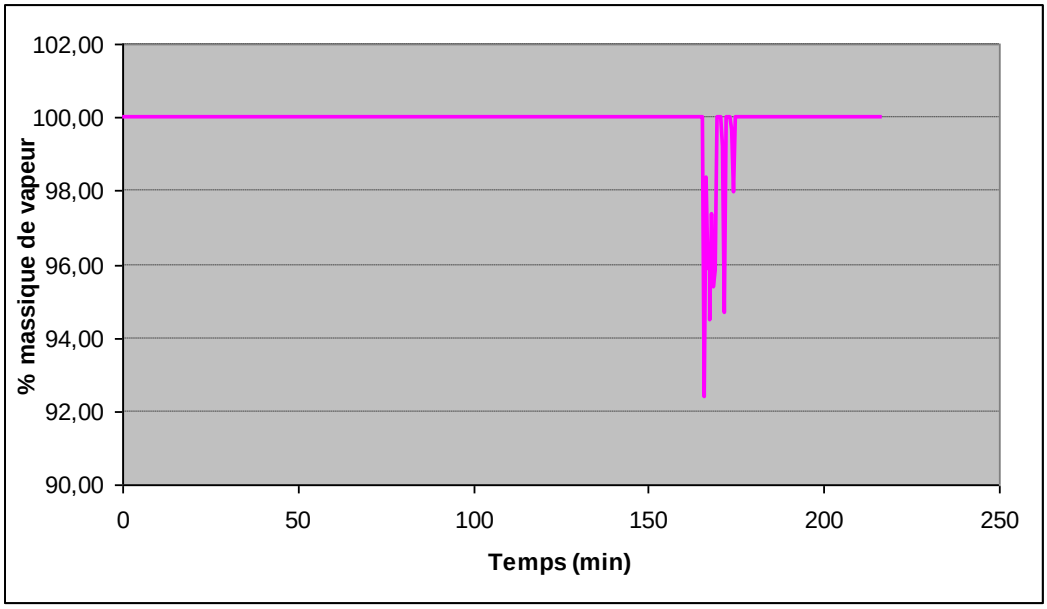


Figure 100 Pourcentage de vapeur en sortie d'évaporateur

La Figure 100 confirme qu'il n'y a pas de liquide à la sortie de la sorbetière durant toute la phase de génération. Cependant de part la proximité du point 13 et de la courbe de saturation (courbe de rosée, cf. Figure 99), la surchauffe ne semble pas être très élevée. La température de rosée peut être calculée en fonction de P13 (grâce à un fichier .dll fourni par Lennox et incorporé dans Excel). Cette température peut ensuite être comparée à T13 afin de déterminer la surchauffe du gaz. On constate sur la Figure 101 que la surchauffe se stabilise après environ 20 minutes. Elle est ensuite comprise entre 1 et 2 K ce qui est une valeur assez faible qui témoigne d'échanges de chaleur assez restreints dans l'évaporateur.

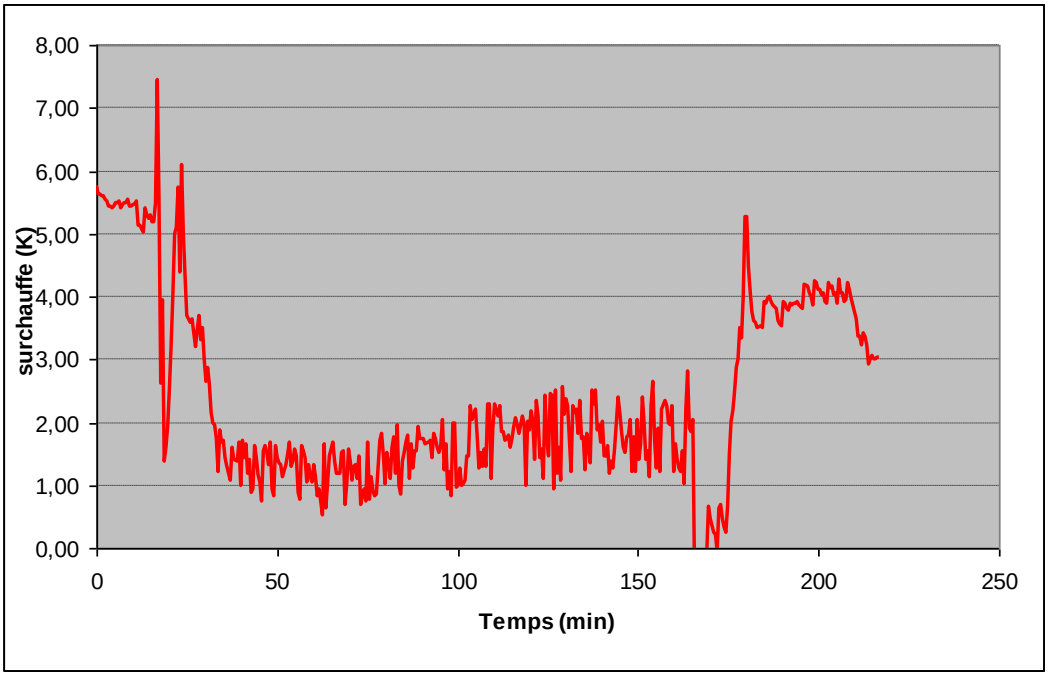


Figure 101 Surchauffe en sortie d'évaporateur

- Le point 15 correspond à la sortie du compresseur.

Le compresseur permet d'augmenter la pression du fluide (vapeur). A sa sortie, le R407C est sous forme de vapeur sèche. Le point 15 a même tendance à s'éloigner de plus en plus de la courbe d'évaporation au fil du temps (cf. Figure 99).

- Le point 14 se situe entre le condenseur et le détendeur.

Le condenseur a pour but de transformer la vapeur sèche en un fluide 100% liquide (à gauche de la courbe d'ébullition du R407C) à pression constante. Il semble bien qu'au point 14 on ait 100% de liquide (cf. Figure 99). Il est en outre important pour la justesse des mesures du débit qu'en cet endroit le R407C soit 100% liquide puisque c'est ici qu'est placé le débitmètre D3. De la même manière que pour la surchauffe, il est possible, à partir de la mesure de pression au point 14 de calculer la température d'ébullition du R407C afin de la comparer à la température T14 et d'en déduire le sous refroidissement :

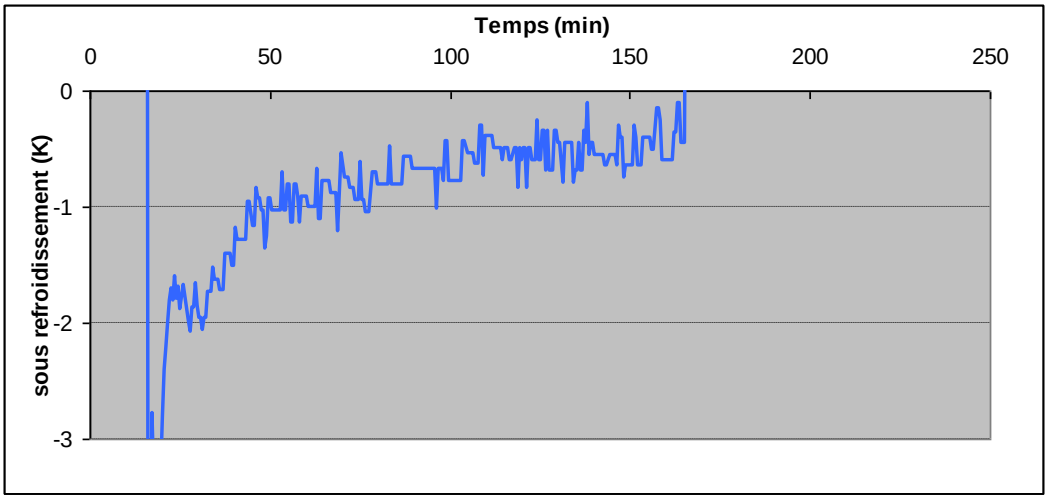


Figure 102 Sous refroidissement en sortie de condenseur

La Figure 102 confirme que lorsque la boucle primaire est en fonctionnement on a bien le fluide primaire sous forme 100% liquide puisque sous refroidi d'une valeur variant de 2 K quelques minutes après le démarrage de la boucle primaire à 0,5 K à la fin de l'essai.

- Le point 12 n'est pas situé directement en sortie de détendeur mais un peu plus « bas », en entrée de la plaque 2 de la sorbetière.

On constate sur le diagramme enthalpique (cf. Figure 99) que le passage du point 14 au point 12 (censé représenter la détente) n'est pas isenthalpique. Ceci n'est pas normal et trois raisons peuvent être avancées :

- Il y a un apport d'énergie entre la sortie du détendeur et le point 12 (longueur de tube non isolé d'environ 1 m), c'est-à-dire une augmentation d'enthalpie du fluide due à des échanges de chaleur avec l'extérieur. Nous verrons par la suite que cette raison n'est pas justifiée.

- Le point 12 est placé à l'entrée de la plaque 2, rien n'assure que la puissance est répartie équitablement entre les plaques et que ce point soit représentatif de l'ensemble des entrées de la sorbetière.

- La mesure du capteur de température située au point 12 est erronée.

Disposant des enthalpies du R407C aux 4 points de la boucle primaire et du débit massique du R407C au fil du temps (débitmètre placé au point 14), les différentes puissances peuvent être évaluées. Pour cela, la Figure 103 représente la mesure du débit massique de R407C lors de l'essai :

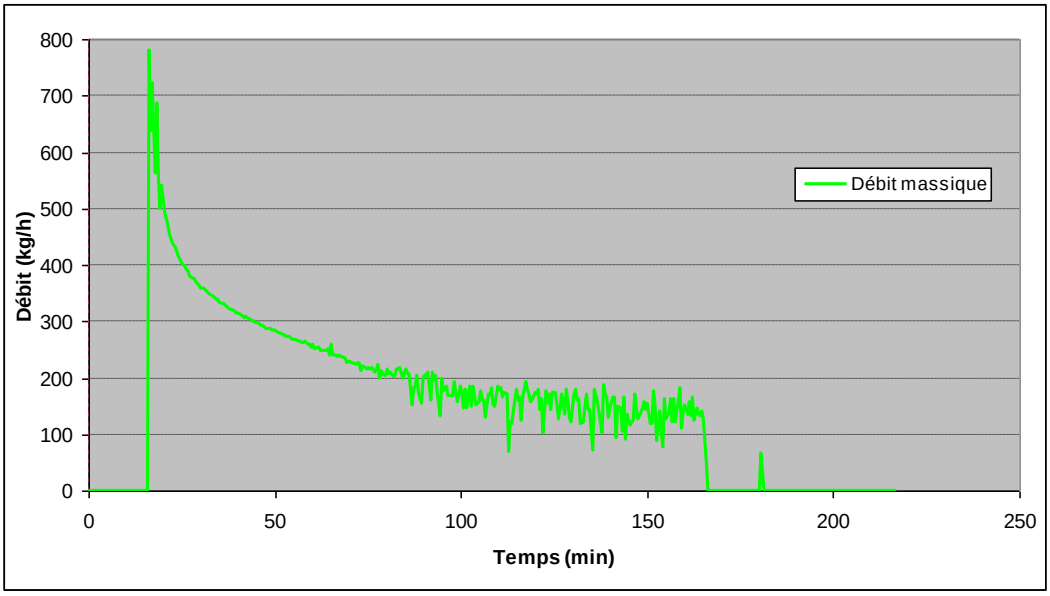


Figure 103 Débit massique de R407C dans la boucle primaire

Afin de vérifier la justesse des mesures du débitmètre D3, il est possible de comparer quelques mesures aux données du constructeur du compresseur :

		T evaporation (°C)									
		-20	**-15**	**-10**	**-5**	**0**	**5**	**7**	**10**	**12,5**	**15**
T condensation (°C)	**10**	74	90	109	131						
	15	73	89,5	108,5	131	156					
	20	72,5	88,5	108	130	156	185				
	25	71,5	88	107	129	155	184	197	217		
	30	70	87	106	128	154	183	196	216	235	254
	35	69	85,5	105	127	153	182	195	215	234	253
	40	67,5	84,5	103,5	126	152	181	194	214	232	252
	45		83	102	124,5	150	179	192	213	231	251
	50			100,5	123	148	178	191	211	230	249
	55				121	146	176	189	209	228	248
	60					144	174	187	208	226	246
	65						172	185	206	225	245
	68						171	184	205	224	244

Tableau 35 Débit du compresseur (en g/s) en fonction des températures d'évaporation et de condensation (données constructeur)

Dans le Tableau 35, on voit que le constructeur du compresseur nous renseigne sur le débit du compresseur en fonction des températures d'évaporation et de condensation. En prenant

comme température de condensation la valeur du capteur T14 et la moyenne de T12 et T13 pour la température d'évaporation il est possible de vérifier à différents instants de l'essai la concordance de nos mesures avec les données constructeur :

A t = 60 minutes :

T14 = 21,6°C
Moyenne (T12 ;T13) = -16,5°C

Le Tableau 35 nous renseigne sur un débit compris entre environ 72 et 88 g/s (soit entre 260 et 316 kg/h) tandis que le débit mesuré est en assez bon accord puisque sa valeur est de 259 kg/h.

Il est maintenant possible de calculer les puissances suivantes (puissances reçues -positives- ou cédées -négatives- par le R407C):

$P_{compresseur} = Q \cdot \Delta H(13 \rightarrow 15) > 0$
$P_{condenseur} = Q \cdot \Delta H(15 \rightarrow 14) < 0$
$P_{"détendeur"} = Q \cdot \Delta H(14 \rightarrow 12) > 0$ On a vu que la « détente » entre les points 14 et 12 ne semble pas être isenthalpique, c'est pourquoi cette notation est entre guillemets.
$P_{évaporateur} = Q \cdot \Delta H(12 \rightarrow 13) > 0$ (En considérant ici que le point 12 est représentatif de l'ensemble des plaques de la sorbetière).

La Figure 104 symbolise les valeurs absolues de ces 4 puissances :

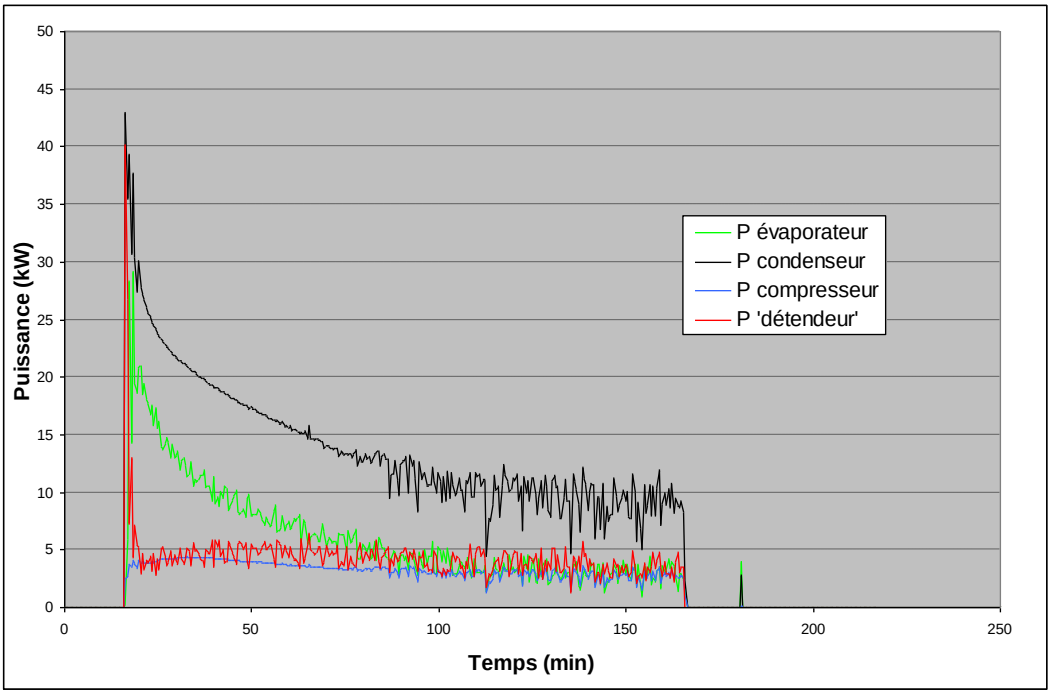


Figure 104 Puissances au niveau de la boucle primaire

Bien qu'ayant à tout instant $|P_{condenseur}| = |P_{compresseur} + P_{evaporateur} + P_{"détendeur"}|$, on ne peut pas se contenter de cette notation qui met en avant le fait que si le point 12 est représentatif des 5

plateaux de la sorbetière, la puissance « perdue» entre l'entrée du détendeur et l'entrée de la sorbetière est d'environ 5 kW. Ce qui n'est pas négligeable comparé à la puissance de l'évaporateur.

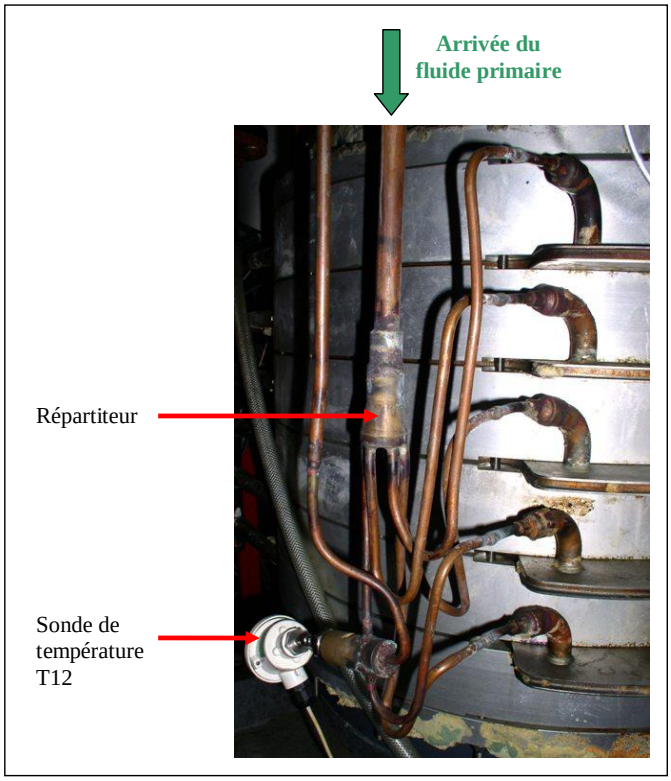


Figure 105 Répartiteur du R407C dans les différentes plaques du générateur (évaporateur)

La Figure 105 montre la longueur de tube non isolée (environ 1 mètre) séparant la sortie du détendeur de la sonde de température T12 et de l'entrée de l'évaporateur.
Le coefficient de transfert thermique pour un tube situé à l'air ambiant est typiquement de 5 W/(m²K). Pour un tube d'un diamètre d'environ 3 cm et d'une longueur d'environ 1 mètre, la différence de température entre l'air et le contenu du tube pouvant atteindre 40 K, cela représente une puissance de perte négligeable inférieure à 20 W. Les pertes de chaleur entre le détendeur et l'entrée de l'évaporateur ne peuvent donc pas expliquer les 5 kW qui semblent se dissiper dans cette zone.

Des essais complémentaires ont permis de mettre en avant le fait que la température de chaque plaque réfrigérée ne se comporte pas de manière identique (cf. Annexe 9). Bien que cela ne semble pas provoquer de différence significative sur la cristallisation de la solution de TBAB sur les différents étages (cf. Partie 4.1.2.1), il peut être observé jusqu'à 10 degrés d'écarts entre les cinq sorties du R407C des différentes plaques. Il est donc probable que le capteur de température T12, placé en entrée de la plaque 2, ne soit pas représentatif de la température de sortie du détendeur. Ajoutons à cela le fait qu'en entrée d'évaporateur la caractérisation du fluide est très sensible à la température et qu'une faible erreur de mesure de cette dernière rend délicate la lecture du diagramme enthalpique P/H.

4.1.1.2 Interprétation du fonctionnement de la boucle primaire

Les constatations précédentes amènent à penser qu'il est intéressant de placer quelques points de ces essais dans un diagramme T/S (Température/Entropie) :

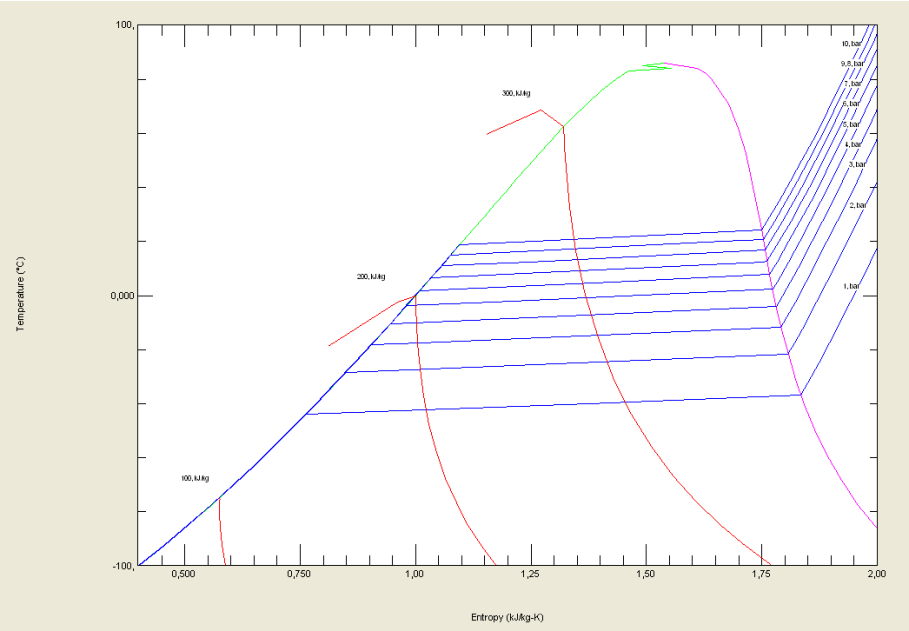


Figure 106 Diagramme T/S (Température / Entropie) du R407C

La Figure 106 schématise la courbe d'ébullition (en vert), la courbe de rosée (en rose), les isenthalpes (en rouge) et les isobares (en bleu) du diagramme T/S du R407C.

Le cycle schématisé dans la Figure 107 ci-dessous va être considéré :

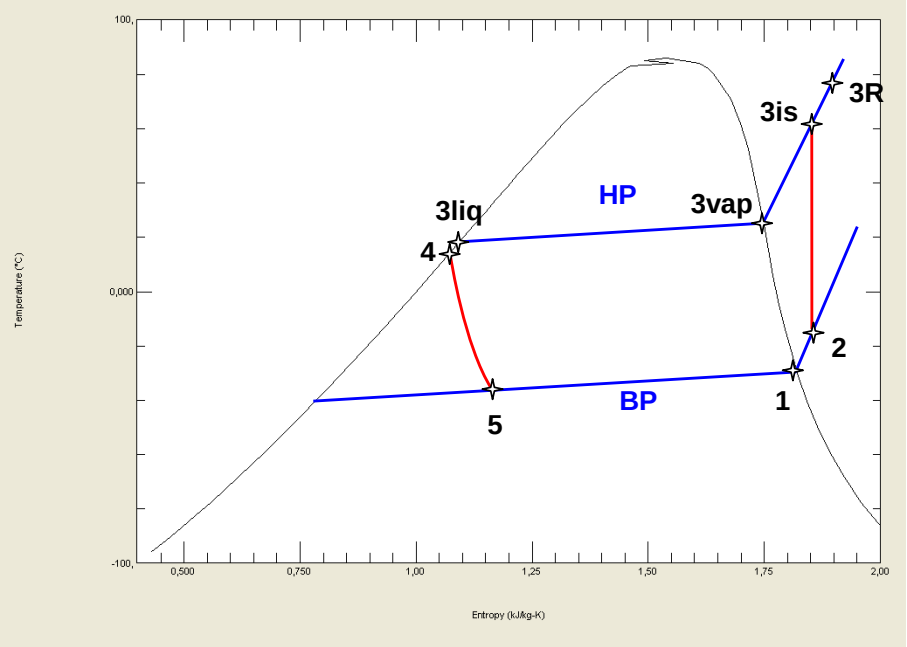


Figure 107 Cycle primaire considéré dans le diagramme T/S

Avec :

1→2 :	La surchauffe en sortie d'évaporateur
2→3 :	La compression (2→3R la compression réelle, 2→3is la compression isentropique théorique)
Le point 3vap :	Le point sur la courbe de rosée à Haute Pression (HP)
Le point 3liq :	Le point sur la courbe d'ébullition à Haute Pression (HP)
3R→3liq :	La condensation
3liq→4 :	Le sous-refroidissement (isobare)
4→5 :	La compression isenthalpique
5→1 :	La détente isobare

Dans ce cas simplifié deux pressions vont être considérées : la « Haute Pression » (HP) qui sera prise comme étant la moyenne des pressions des capteurs aux points 14 et 15, et la « Basse pression » (BP) qui sera la moyenne des capteurs placés aux points 12 et 13. Les calculs présentés dans le Tableau 36 ont été effectués avec le logiciel RefProp :

à 60 min

Relevés de nos capteurs:

	T (°C)	T (K)	P (bar)	P (Mpa)
12	-17,7	255,45	2,63	0,263
13	-15,3	257,85	2,47	0,247
15	59	332,15	11,27	1,127
14	21,6	294,75	11,1	1,11

HP: 1,1185 Mpa
BP: 0,255 Mpa

Calculs RefProp:

	P(Mpa)	T (K)		H (kJ/kg)	S (kJ/kgK)
1	0,255	Tsat vap=	257,36	401,43	1,7977
2	0,255	T13=	257,85	401,86	1,7994
3is	1,1185	=	316,59	438,08	1,7994
3R	1,1185	T15=	332,15	454,36	1,8496
3vap	1,1185	Tsat vap=	301,37	421,2	1,7447
3liq	1,1185	Tsat liq=	295,86	233,25	1,1153
4	1,1185	T14=	294,75	231,57	1,1096
5	0,255	=	252,4	231,57	1,1313

surchauffe: 0,49 K
sous refroidissement: -1,11 K

Vérification du 1er principe:

(h3R-h4) = (h2-h5) + (h3R-h2)
222,79 170,29 52,5
222,79

Rendement isentropique compresseur:
(h3is-h2)/(h3r-h2)
0,6899

à 100 min

Relevés de nos capteurs:

	T (°C)	T (K)	P (bar)	P (Mpa)
12	-26	247,15	1,89	0,189
13	-23,6	249,55	1,77	0,177
15	65,1	338,25	10,93	1,093
14	20,4	293,55	10,7	1,07

HP: 1,0815 Mpa
BP: 0,183 Mpa

Calculs RefProp:

	P(Mpa)	T (K)		H (kJ/kg)	S (kJ/kgK)
1	0,183	Tsat vap=	249,38	396,92	1,8097
2	0,183	T13=	249,55	397,21	1,8109
3is	1,0815	=	318,55	440,86	1,8109
3R	1,0815	T15=	338,25	461,16	1,8728
3vap	1,0815	Tsat vap=	300,19	420,84	1,7461
3liq	1,0815	Tsat liq=	294,64	231,41	1,1091
4	1,0815	T14=	293,55	229,76	1,1035
5	0,183	=	244,5	229,76	1,1329

surchauffe: 0,17 K
sous refroidissement: -1,09 K

Vérification du 1er principe:

(h3R-h4) = (h2-h5) + (h3R-h2)
231,4 167,45 63,95
231,4

Rendement isentropique compresseur:
(h3is-h2)/(h3r-h2)
0,68256

à 150 min

Relevés de nos capteurs:

	T (°C)	T (K)	P (bar)	P (Mpa)
12	-29	244,15	1,63	0,163
13	-26,5	246,65	1,53	0,153
15	70,2	343,35	10,68	1,068
14	19,5	292,65	10,4	1,04

HP: 1,054 Mpa
BP: 0,158 Mpa

Calculs RefProp:

	P(Mpa)	T (K)		H (kJ/kg)	S (kJ/kgK)
1	0,158	Tsat vap=	246,03	395,02	1,8154
2	0,158	T13=	246,65	395,71	1,8182
3is	1,054	=	319,65	442,51	1,8182
3R	1,054	T15=	343,35	466,73	1,8913
3vap	1,054	Tsat vap=	299,29	420,53	1,7471
3liq	1,054	Tsat liq=	293,71	230	1,1044
4	1,054	T14=	292,65	228,41	1,099
5	0,158	=	241,17	228,41	1,1315

surchauffe: 0,62 K
sous refroidissement: -1,06 K

Vérification du 1er principe:

(h3R-h4) = (h2-h5) + (h3R-h2)
238,32 167,3 71,02
238,32

Rendement isentropique compresseur:
(h3is-h2)/(h3r-h2)
0,65897

Tableau 36 Calculs des caractéristiques du R407C avec RefProp

Le logiciel RefProp permet notamment de déterminer la pression, la température, l'enthalpie et l'entropie à partir de deux de ces paramètres. A partir de la pression, il est également possible de calculer la température de vapeur saturante ou de liquide saturant. Le Tableau 36 reprend, à trois instants donnés (60, 100 et 150 minutes), les données des quatre capteurs de pressions et de températures (12, 13, 14 et 15). La valeur de la Haute Pression et de la Basse Pression ainsi que les températures aux points 13, 14 et 15 sont reprises pour effectuer les calculs dans Refprop. La température au point 12 n'est ici pas prise en compte et la détente est considérée comme isenthalpe. Ceci permet, aux trois instants considérés, de calculer la surchauffe, le sous refroidissement, de vérifier le premier principe de conservation de l'énergie sur un cycle fermé et de calculer le rendement isentropique du compresseur.

On constate que la surchauffe est encore plus faible que celle calculée précédemment (de l'ordre de 0,5 K). Cela provient du fait que les calculs n'ont pas été effectués avec le même logiciel et que les valeurs des pressions ont été moyennées dans ce tableau. Cela témoigne et

confirme toutefois le fait que le système n'est pas très efficace au niveau des échanges de chaleur dans l'évaporateur.

Le rendement isentropique de compression, basé uniquement sur les données du fluide, est compris entre 0,6 et 0,7 ce qui est classique pour le type de compresseur utilisé.

Il est également possible, grâce à trois points de calculer un coefficient de performance appelé « COP » qui, dans ce cas, correspond au rapport de la puissance cédée dans l'évaporateur à celle fournie par le compresseur (une définition et une vision plus générale du COP sera développée dans la Partie 4.2) :

$$COP = \frac{Puissance \quad cédée \quad dans \quad l'évaporateur}{Puissance \quad transmise \quad par \quad le \quad compresseur} = \frac{h2 - h5}{h3R - h2}$$

A partir des valeurs du Tableau 36 on obtient un COP décroissant qui vaut 3,2 à 60 minutes, 2,6 à 100 minutes et 2,4 à 150 minutes.

Nous avons vu que la lecture du cycle sur le diagramme P/H est perturbée par le point 12. Cependant, disposant des enthalpies des points 13, 14 et 15 en chaque point des essais, il est possible, en considérant la détente comme isenthalpe, de déterminer les différentes puissances comme suit :

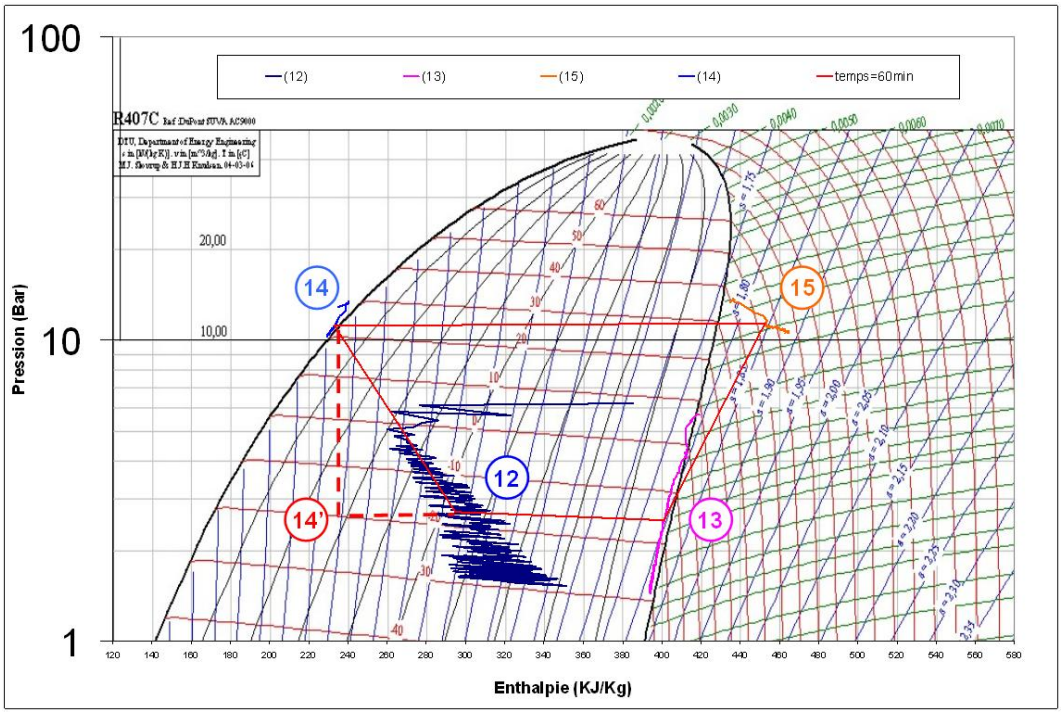


Figure 108 Interprétation du cycle primaire dans le diagramme P/H

$$P_{compresseur} = Q \cdot \Delta H(13 \rightarrow 15) > 0$$
$$P_{condenseur} = Q \cdot \Delta H(15 \rightarrow 14) < 0$$
$$P_{évaporateur} = Q \cdot \Delta H(14' \rightarrow 13) > 0$$

Le point 14' étant la projection isenthalpe du point 14 sur la basse pression.

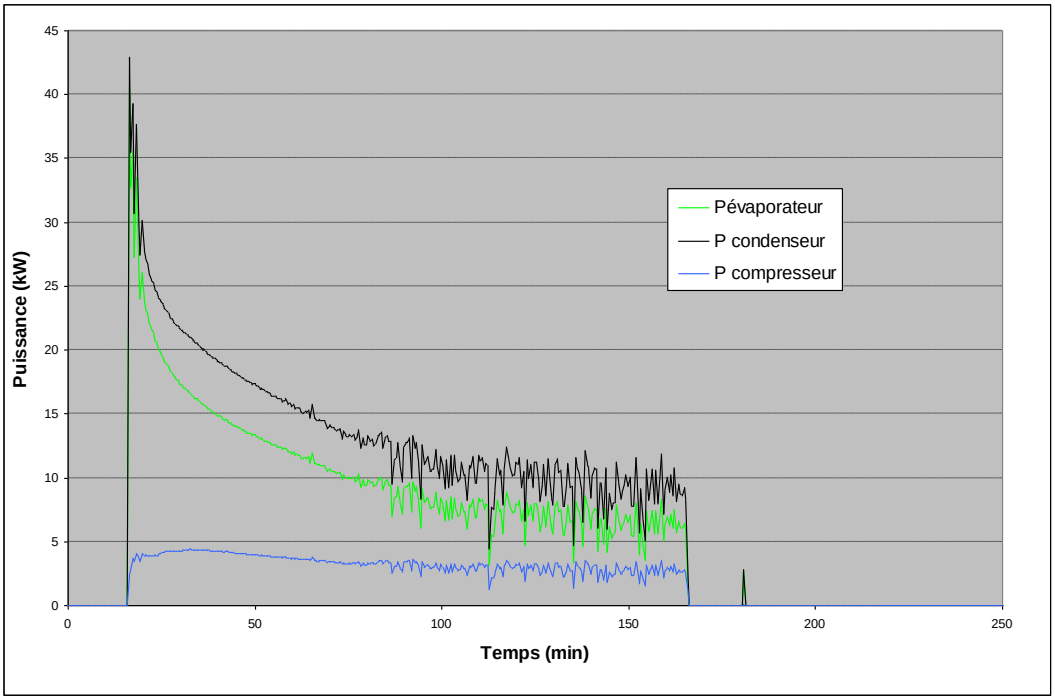


Figure 109 Puissances corrigées au niveau de la boucle primaire (en valeur absolue)

N'étant plus faussée par la valeur de la température au point 12, la Figure 109 reprend les puissances de la boucle primaire de manière beaucoup plus réaliste que la Figure 104. On remarque que ces puissances répondent toujours au premier principe de la conservation de l'énergie tel que : $\left|P_{condenseur}\right| = \left|P_{compresseur} + P_{evaporateur}\right|$

A partir de ces valeurs, le COP, comme précédemment défini peut être tracé :

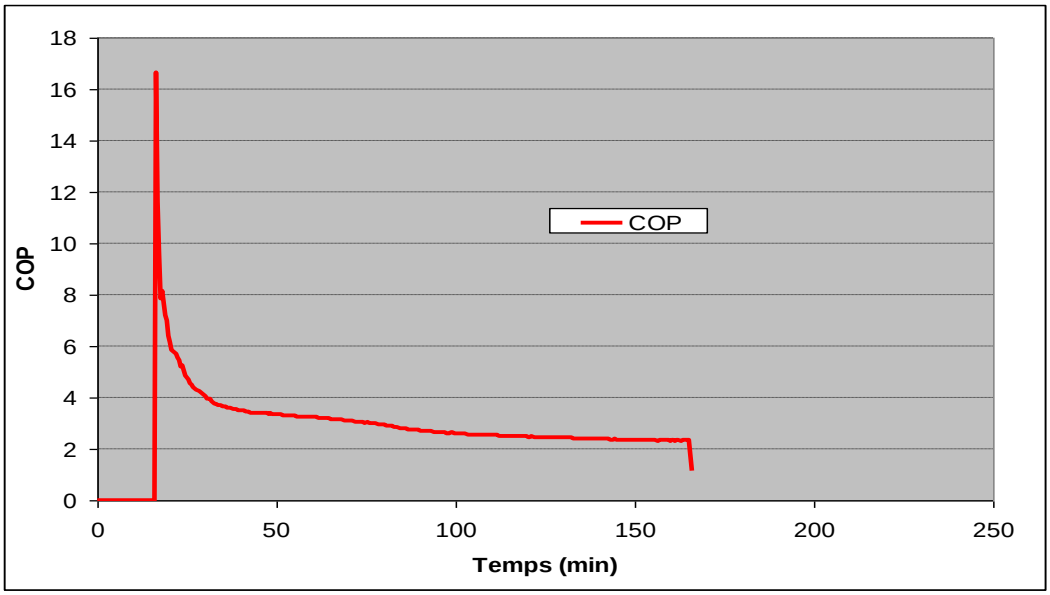


Figure 110 Evolution du COP lors d'un essai typique

On constate sur la Figure 110 que le COP est décroissant. On retrouve des valeurs similaires à celles calculées précédemment à 60, 100 et 150 minutes avec RefProp. D'autres évaluations du COP seront précisées et présentées dans la Partie 4.2.

4.1.1.3 Bilan du fonctionnement de la boucle primaire

On constate que le fonctionnement de la boucle primaire n'atteint pas d'équilibre : la puissance échangée au niveau de l'évaporateur est décroissante et tend vers 6 kW, ce qui est en dessous de notre objectif. Il sera mis en avant dans la Partie 4.1.2 que c'est l'apparition de couches d'hydrates adhérentes sur les plaques réfrigérées de la sorbetière qui limite les échanges de chaleur au niveau de l'évaporateur. Dans ces conditions, le détendeur thermostatique, en maintenant la surchauffe, a pour effet de diminuer le débit de fluide primaire et la Basse Pression (BP) du circuit. La ventilation constante au niveau du condenseur a pour effet quant à elle de baisser la Haute Pression (HP) du circuit. Ces constatations et celles qui vont suivre dans la Partie 4.1.2 témoignent du mauvais fonctionnement du générateur. Afin de pouvoir déterminer quelle sera la puissance d'évaporation qu'est en mesure de transmettre le générateur pour atteindre un régime permanent, nous verrons dans la Partie 4.3.2 la solution qu'il est projeté de mettre en place.

4.1.2 Comportement de la boucle de génération

4.1.2.1 Observations expérimentales

Dans l'exemple qui va suivre l'installation fonctionne en phase « génération ». La pompe à lobes de génération est alimentée à 32 Hz, ce qui lui confère un débit d'environ 9,3 tonnes/h. Initialement, la solution de TBAB se trouve, dans la cuve de stockage, à environ 19°C. Les racleurs du générateur sont en rotation et le groupe de condensation est démarré au bout d'environ 20 minutes (cf. Figure 111).

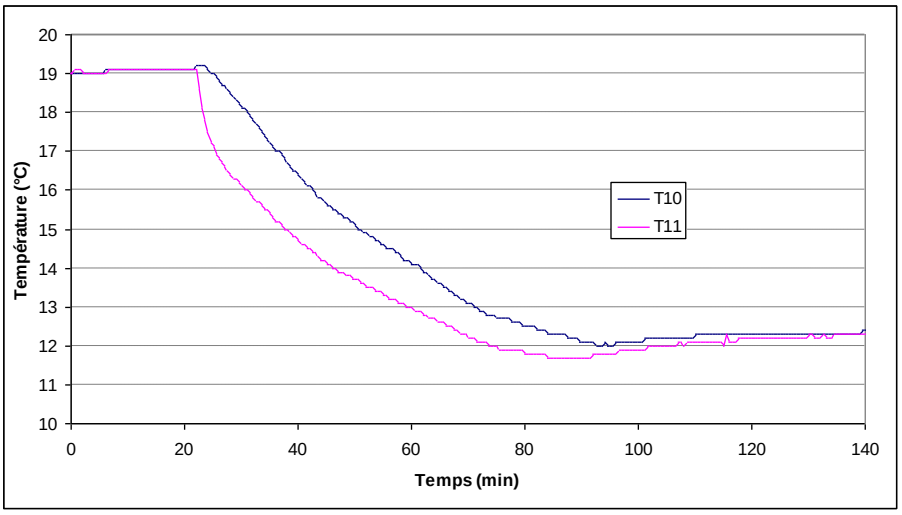


Figure 111 Evolution des températures d'entrée (T10) et de sortie(T11) du générateur

On constate sur la Figure 111 que durant les 20 premières minutes de l'essai, les températures d'entrée et de sortie du cristalliseur (respectivement T10 et T11) indiquent environ 19°C. Lorsque le fonctionnement de la boucle primaire est déclenché, la température de sortie (T11) chute instantanément et très rapidement. La température d'entrée évolue elle aussi rapidement et décroit une ou deux minutes plus tard. Entre 30 et 60 minutes, les températures d'entrée et de sortie du générateur suivent une décroissance presque parallèle, la température de sortie T11 étant inférieure d'environ 1,5°C à la température d'entrée (T10).

Entre environ 65 et 85 minutes, la température de sortie du cristalliseur décroît assez nettement en dessous de la température de cristallisation. Ce phénomène de surfusion est d'un ordre de grandeur inférieur au degré. Ceci est également observé dans les applications industrielles mais de manière légèrement plus prononcée : pour une solution initialement concentrée à 15% de TBAB, la surfusion a lieu jusqu'à 6°C pour une température de cristallisation de 8°C (MIZUKAMI, 2010).
Après environ 85 minutes, la température de sortie augmente et le sorbet tend à rejoindre l'équilibre thermodynamique. C'est justement à partir de ce moment qu'est observée la présence d'hydrates dans le sorbet aussi bien en entrée (vanne p8) qu'en sortie (vanne p9). L'apparition d'hydrates dans la solution se remarque par une rupture franche de la transparence de la solution comme illustrée ci-dessous (entièrement liquide, une solution de TBAB est limpide). A ce moment, la cristallisation se fait à température constante (pour une solution concentrée à environ 40% massique de TBAB donc proche de la concentration du point de congruence) ce qui impose que la température d'entrée et de sortie du générateur soient identiques.

Figure 112 Aspect d'un sorbet d'hydrates de TBAB (DARBOURET, 2005)

Comparons maintenant deux essais similaires pour deux valeurs différentes du débit de la pompe de génération. Dans ces deux exemples, la température initiale de la solution est d'environ 20°C. La Figure 113 illustre un essai effectué avec un débit d'environ 3,3 t/h tandis que la Figure 114 concerne un essai effectué avec un débit d'environ 9,3 t/h.

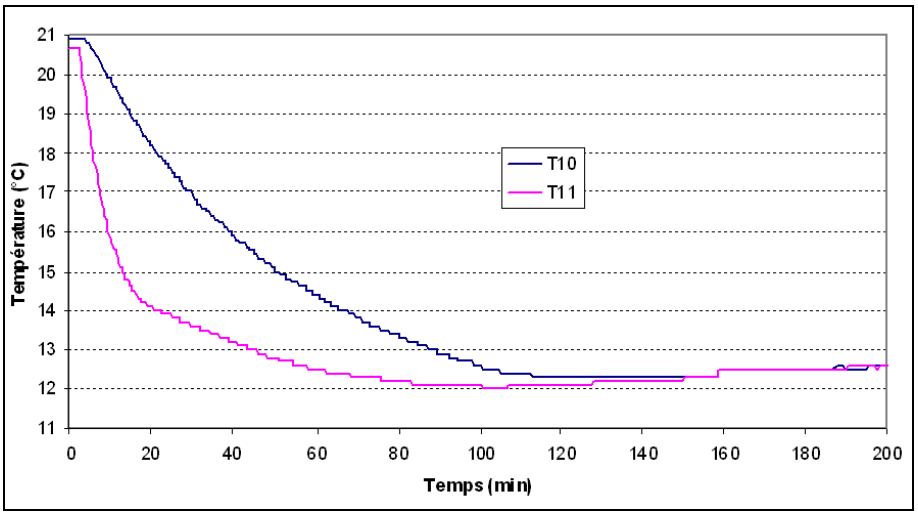


Figure 113 Evolution des températures d'entrée et de sortie du générateur pour un débit d'environ 3,3 t/h

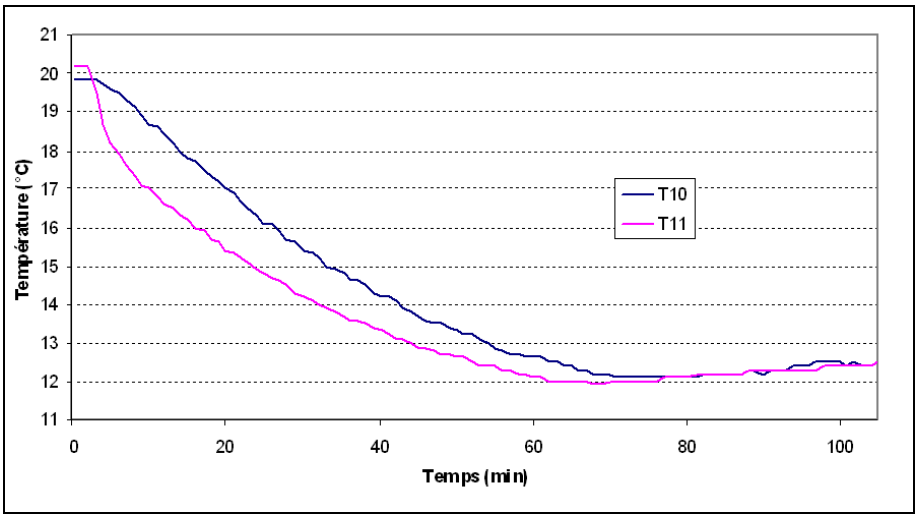


Figure 114 Evolution des températures d'entrée et de sortie du générateur pour un débit d'environ 9,3 t/h

On constate que dans le cas d'un débit plus élevé la température de cristallisation est plus rapidement atteinte et les premiers hydrates plus rapidement observés. Les transferts thermiques semblent donc s'améliorer un peu lorsque le débit augmente. On constate également que la différence de température entre l'entrée et la sortie est plus élevée lorsque le débit est faible. On a en effet jusqu'à 4,5°C d'écart entre l'entrée et la sortie pour un faible débit. La différence de température est en outre beaucoup moins constante dans ce cas.

Il a été observé lors des expériences qu'une couche d'hydrates compacte et croissante apparaît sur les plaques réfrigérées du cristalliseur (cf. Figure 115). Ce phénomène se manifeste de manière similaire sur toutes les plaques du générateur. Comme la température d'évaporation du R407C atteint des valeurs très faibles (inférieures à -20°C, cf. Partie 4.1.1), il a été vérifié que cette couche de solution cristallisée était bien constituée d'hydrates de TBAB et non pas de glace. Pour cela, après avoir fait fonctionner la boucle de génération durant environ 2 heures, le générateur a été vidé de la solution liquide qu'il contenait et un prélèvement de la couche cristallisée a été effectué. Ce prélèvement a ensuite été fondu afin d'en mesurer l'indice de réfraction et d'en déduire la fraction massique en TBAB. Les résultats ont donné une fraction massique en TBAB de 41%, c'est-à-dire proche de celle de la solution de TBAB (et égale à celle des hydrates de TBAB de type A). Les couches adhérentes qui apparaissent sur les plaques du générateur sont donc bien constituées d'hydrates de TBAB.

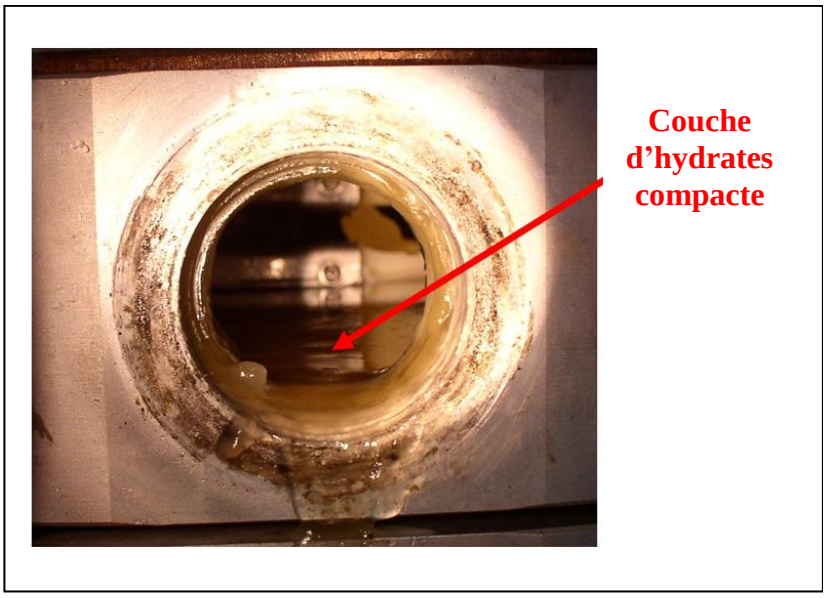


Figure 115 Formation de couches d'hydrates compactes dans le générateur

Le processus de refroidissement de la solution de TBAB se déroule visiblement de la manière suivante :
Un refroidissement « sensible » de la solution liquide est suivi très rapidement par une cristallisation locale de la solution au contact des plaques. Ceci avant que l'ensemble de la solution n'ait atteint la température de cristallisation. Il n'y a donc pas d'équilibre thermodynamique entre deux plaques, c'est-à-dire dans un étage de la sorbetière. L'épaisseur d'hydrates croit assez rapidement, ce qui indique soit une trop forte adhérence des hydrates, soit que la fréquence d'arrachage des ballais n'est pas assez importante par rapport à la vitesse de croissance de l'épaisseur d'hydrates. Les plaques descendant rapidement dans des températures négatives, une partie de l'énergie de détente du R407C est donc utilisée pour refroidir la couche d'hydrates solide (donc chaleur sensible du solide). Cette épaisseur d'hydrate doit modifier considérablement les échanges de chaleur entre les plaques et la solution de TBAB qui circule. Ainsi, la couche d'hydrates doit être à une température variable comprise entre la température de la plaque et la température de la solution comme illustré dans la Figure 116 :

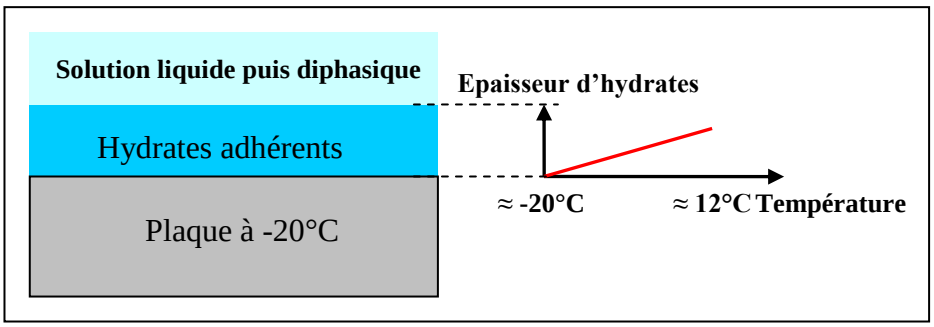


Figure 116 Caractéristiques du sorbet dans le cristalliseur

La Figure 117 résume le fonctionnement du cristalliseur :

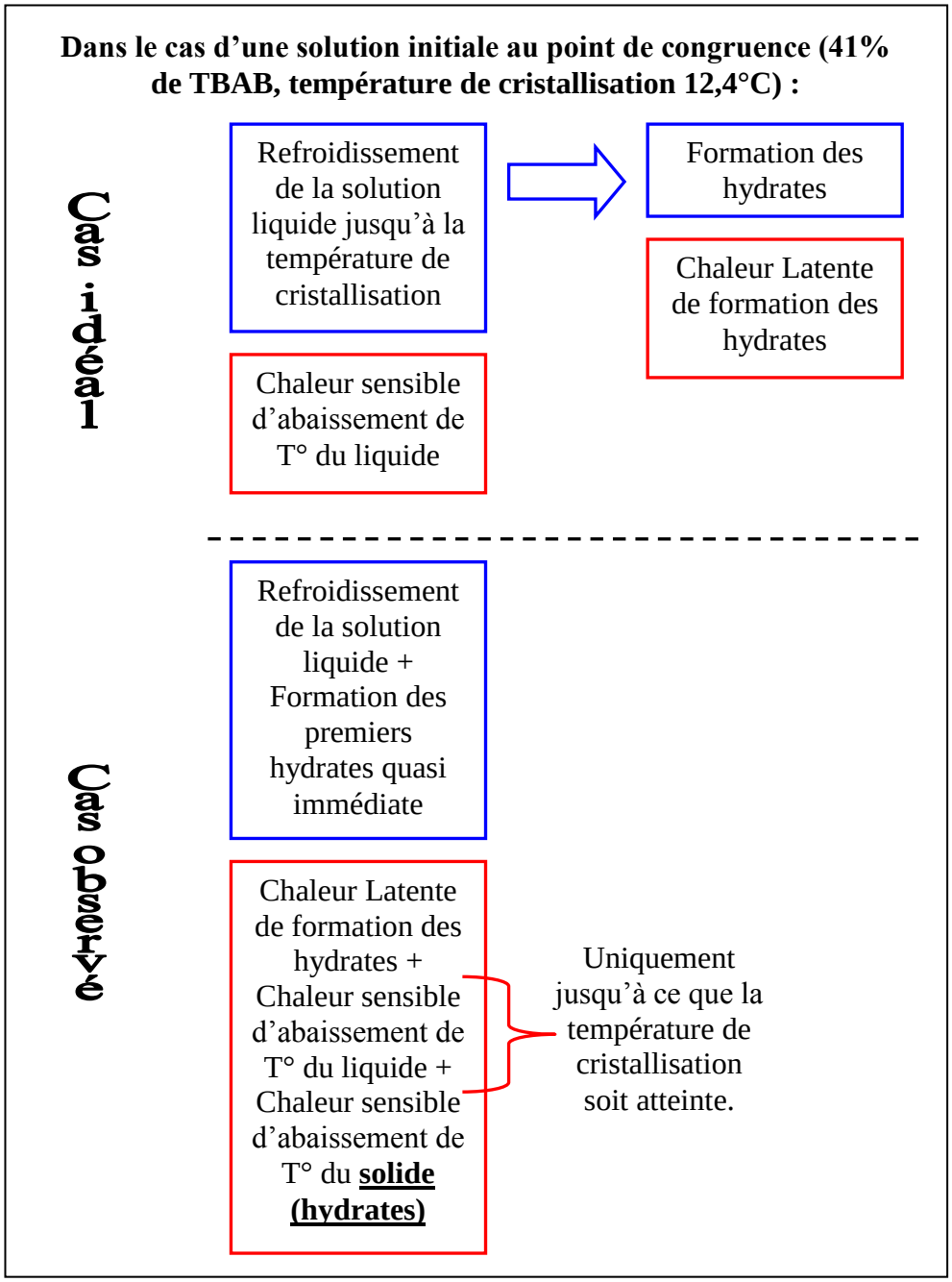


Figure 117 Comportement du cristalliseur

4.1.2.2 Modélisation des phénomènes mis en jeu et mise en relation avec les mesures

Voici un schéma reprenant nos observations associées à une tentative de modélisation des phénomènes mis en jeu :

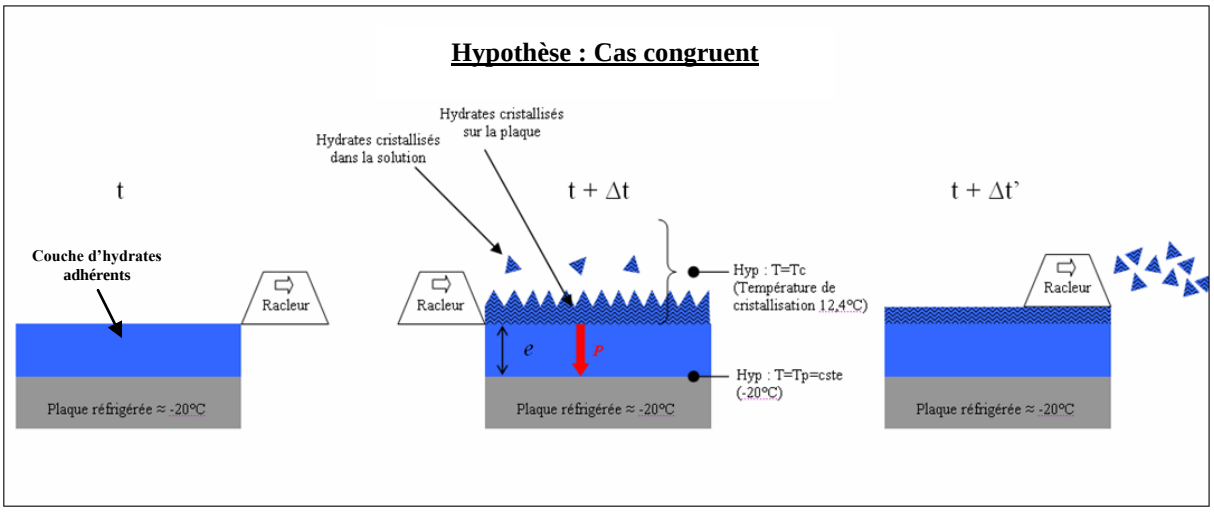


Figure 118 Modélisation du comportement du cristalliseur

Les hypothèses liées à la Figure 118 sont les suivantes :

- On se place dans le cas du point de congruence (ce qui est le cas de l'installation), c'est-à-dire que lorsque la solution a atteint sa température de cristallisation, celle-ci reste constante (12,4°C). On considère que la dernière couche d'hydrate formée est à cette température
- On considérera également que la température des plaques est constante et égale à la température moyenne d'évaporation du R407C (on négligera pour cela les résistances thermiques du coté du fluide frigorigène et à travers les plaques en inox)
- On néglige les variations de chaleur sensible de la solution et de l'hydrate (cf. Partie 2.1)

→La puissance circulant à travers la couche d'hydrates peut s'exprimer de la manière suivante (schématisée en rouge sur la Figure 118) :

1) $P = A \cdot \frac{\lambda_h}{e} \cdot (T_c - T_p)$

Avec :

A La surface des plaques (il y a 5 plaques de 0,5 m² chacune réfrigérées de chaque coté soit une surface totale de 5 m²).

λ_h La conductivité thermique des hydrates

T_c La température du sorbet circulant (égal à la température de cristallisation)

T_p La température des plaques réfrigérées

→La puissance consacrée à produire des hydrates « sortant » de la sorbetière (raclés ou apparus dans la solution) :

2) $\alpha \cdot P = Q \cdot (x_{hs} - x_{he}) \cdot L$

Avec :

Q Le débit massique de sorbet

x_h La fraction massique en hydrates (entrée ou sortie du cristalliseur)

α La fraction d'hydrates raclés ou cristallisés dans la solution, les autres hydrates produits étant « figés » sur la couche. Hypothèse : α est constant (on néglige notamment l'effet de l'écrasement des ressorts sur la force d'appui des racleurs)

→La puissance consacrée à produire des hydrates « figés » dans la sorbetière :

3) $(1-\alpha) \cdot P = A \cdot \frac{de}{dt} \cdot \rho_h \cdot L$

Avec :

e L'épaisseur de la couche d'hydrates

ρ_h La masse volumique des hydrates

L La chaleur latente de fusion des hydrates

A partir de ces 3 équations, on peut établir :

(1) → (3) :

$e \cdot de = \frac{(1-\alpha) \cdot \lambda_h \cdot (T_c - T_p)}{\rho_h \cdot L} \cdot dt$ et avec à *t=0 e=0 :*

4) $e = \sqrt{\frac{2 \cdot (1-\alpha) \cdot \lambda_h \cdot (T_i - T_p)}{\rho_h \cdot L}} \cdot \sqrt{t}$

(1) → (2) :

5) $\alpha \cdot A \cdot \frac{\lambda_h}{e} \cdot (T_c - T_p) = Q \cdot (x_{hs} - x_{he}) \cdot L$

On obtient donc 2 équations (4 et 5) avec 2 inconnus (α et λ_h) qui vont maintenant pouvoir être résolues à partir des mesures effectuées sur le banc d'essais.

→Résolution de l'équation 4 :

Selon l'équation 4, l'évolution de l'épaisseur de la couche d'hydrates (e) en fonction du temps se présente sous la forme d'une courbe de type $e = cste \cdot \sqrt{t}$ schématisée sur la Figure 119.

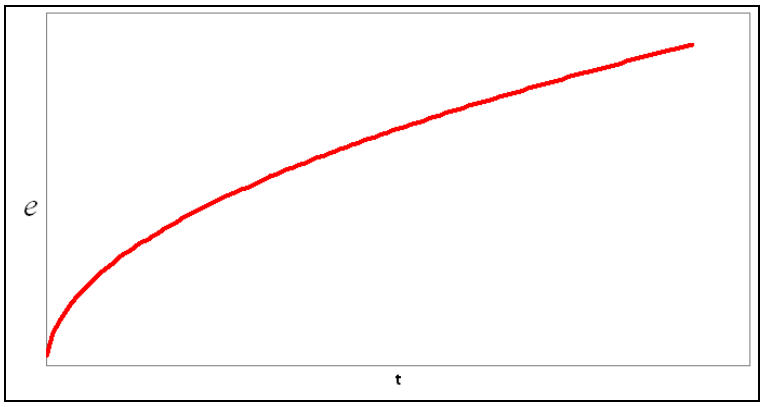


Figure 119 Evolution de l'épaisseur d'hydrates sur les plaques du cristalliseur

Cette courbe possède une tangente verticale à $t = 0$, ceci risque de ne pas être vérifié dans la pratique car au début du fonctionnent du cristalliseur la température de détente ne peut pas encore être considérée comme constante et la température de la solution de TBAB n'a pas encore atteint la température de cristallisation.

Des mesures de l'évolution de la couche d'hydrate sur les plaques ont été effectuées lors de plusieurs essais. Elles ont pu être effectuées grâce à l'installation de bouchons transparents et à la prise régulière de photo. Aussi, ces mesures ne sont pas très précises de part leur mise en œuvre et le fait que le sorbet devient de plus en plus « trouble » (cf. Figure 120).

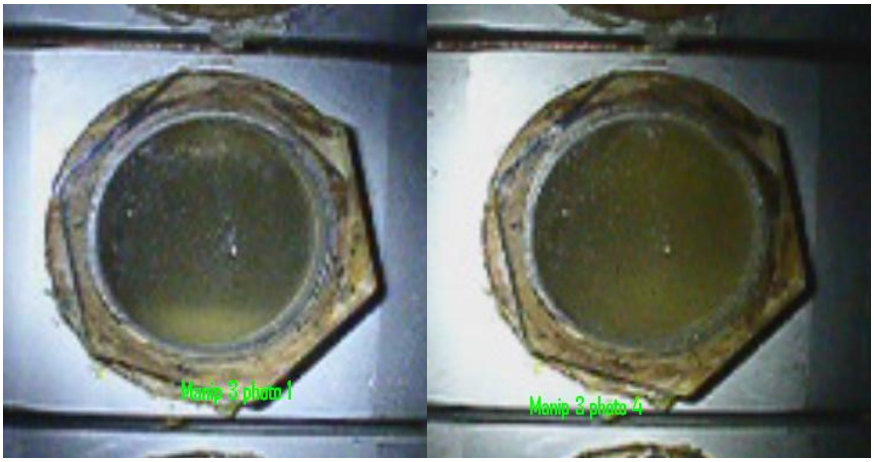


Figure 120 Photos d'un hublot du cristalliseur

Néanmoins, voici les mesures effectuées lors de plusieurs essais (en Annexe 10 les caractéristiques opératoires des différents essais) :

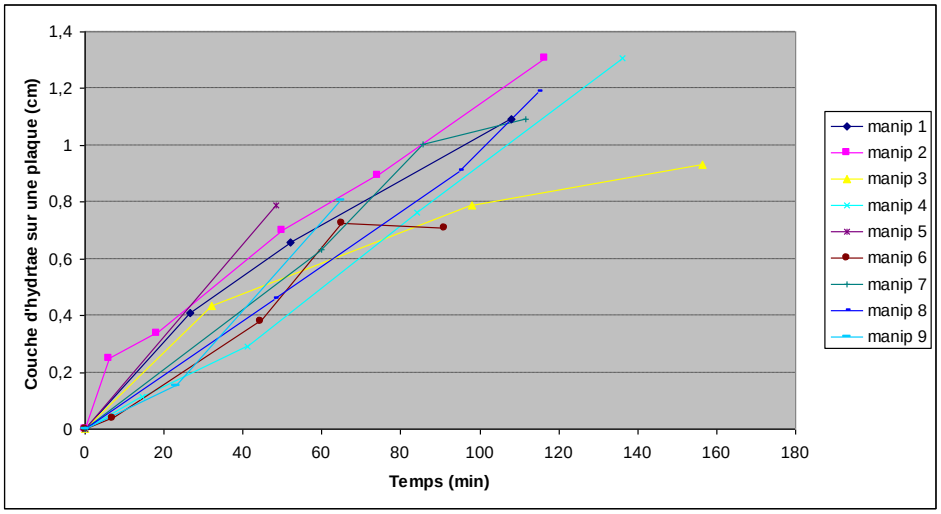


Figure 121 Evolution des couches d'hydrates sur une plaque

Comme prévu, la tangente verticale initiale n'est pas observée sur ces essais (hormis sur la courbe « manip 2 »). Les différents paramètres opératoires des essais (vitesse de rotation des racleurs, débit de la pompe, cf. Annexe 10) semblent avoir assez peu d'influence sur l'évolution de la couche d'hydrates. Il est difficile d'affirmer que la tendance de ces courbes est de la forme $e = cste \cdot \sqrt{t}$. Il semble néanmoins réaliste qu'une courbe de cette forme puisse approcher les courbes 1, 2, 3 et 6.

Avec ces courbes, la constante de l'équation 4 peut être estimée. En reprenant l'ensemble des points de la Figure 121, on obtient le graphe suivant:

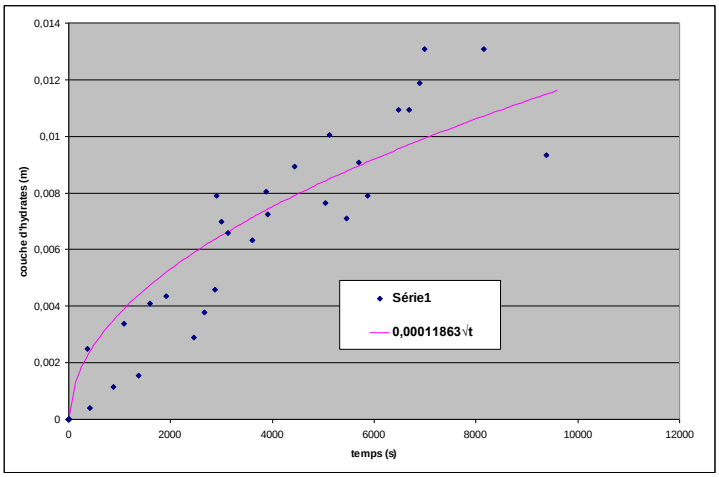


Figure 122 Courbe de tendance de l'évolution des couches d'hydrates

Sur ce graphique (Figure 122) figure la courbe de tendance de la forme $e = cste \cdot \sqrt{t}$ (avec *e* en mètre et *t* en seconde) pour laquelle la valeur de la constante a été déterminée :

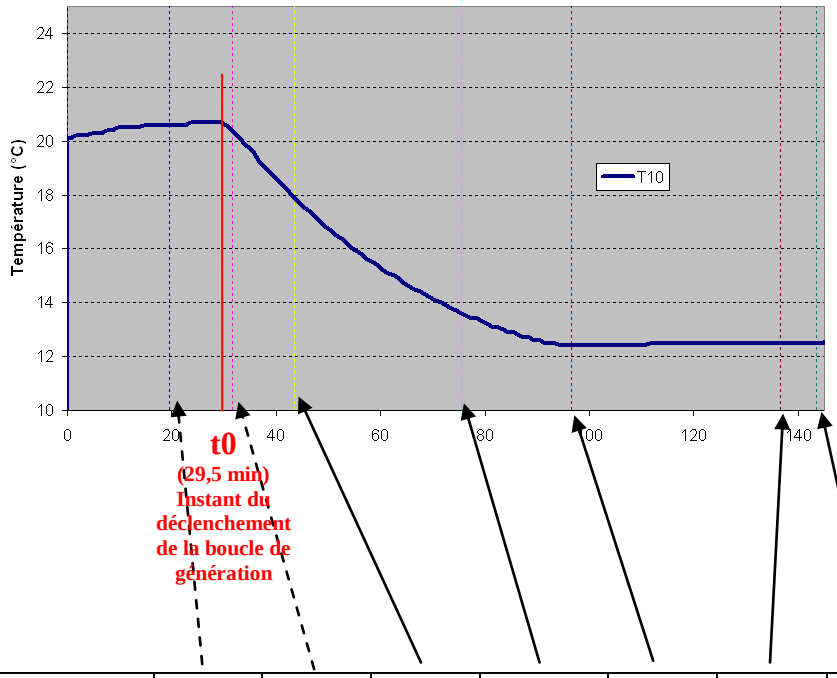
$$cste = \sqrt{\frac{2 \cdot (1-\alpha) \cdot \lambda_h \cdot (T_c - T_p)}{\rho_h \cdot L}} = 1{,}1863 \cdot 10^{-4}$$

→Résolution de l'équation 5 :

La résolution de l'équation 5 nécessite d'évaluer la fraction massique en hydrate dans la boucle de génération. Nous avons vu dans la Partie 3.4 que le débitmètre « D2 » permet de mesurer la masse volumique du fluide entrant dans le générateur. La masse volumique d'un sorbet d'hydrates de TBAB est reliée aux masses volumiques de la fraction liquide et de la fraction solide ainsi qu'à la fraction massique en hydrates par la relation suivante :

$$\rho_{sorbet} = x_h \cdot \rho_h + (1 - x_h) \cdot \rho_{srl}$$

Afin de voir si le débitmètre peut être utilisé pour évaluer la fraction massique en hydrates du sorbet qui le traverse, 7 relevés du débitmètre « D2 » (donc à l'entrée du générateur) ont été effectués lors d'un essai de génération. Ces relevés sont représentés dans la Figure 123 où est également tracée la température T10 de l'entrée du générateur :



ρ_{sorbet} (kg/m^3)	1035,64	1035,65	1037,38	1040,02	1041,00	1042,80	1043,30
Temps (par rapport à t0)		3 min	15 min	46 min	67 min	108 min	115 min

Figure 123 Mesures de masse volumique du sorbet lors d'une phase de génération

On constate dans la Figure 123 une augmentation de la masse volumique du fluide lorsque la phase de génération progresse. On pourrait penser qu'à partir de ces relevés l'évolution de la fraction massique en hydrates peut être évaluée à partir de la relation suivante :

$$x_h = \frac{\rho_{sorbet} - \rho_{slr}}{\rho_h - \rho_{slr}}$$

Or, il s'avère que le Tableau 37 ci-dessous met en évidence que l'augmentation de la masse volumique mesurée est similaire à celle due à l'abaissement de la température de la solution liquide :

ρ_{sorbet} (kg/m^3)	1035,64	1035,65	1037,38	1040,02	1041,00	1042,80	1043,30
Temps (par rapport à t0)		3 min	15 min	46 min	67 min	108 min	115 min
Température (°C)	19,5	20,4	17,9	13,6	12,4	12,4	12,4
$\rho_{solution\ liquide}$ (kg/m^3) Valeurs déterminées d'après le Tableau 3 à 40% de TBAB	1037,82	1036,98	1039,19	1042,18	1042,83	1042,83	1042,83

Tableau 37 Masse volumique d'une solution à 40%massique de TBAB en fonction de sa température au cours d'un essai de génération

Conformément aux constations effectuées par M. Darbouret (DARBOURET, 2005), le débitmètre ne permet donc pas d'effectuer une évaluation de la fraction massique en hydrates du sorbet le traversant.

Si on prend l'exemple d'un sorbet concentré à 15% d'hydrates, on va avoir, pour une solution initialement concentrée à 40% de TBAB (donc proche de la congruence et à environ 12,4°C) la relation suivante :

$$\rho_{sorbet} = x_h \cdot \rho_h + (1 - x_h) \cdot \rho_{srl}$$
$$\rho_{sorbet} = 0{,}15 \cdot 1080 + 0{,}85 \cdot 1042{,}8 = 1048{,}4\,\text{kg/m}^3$$

Soit une variation de $\frac{1048{,}4 - 1042{,}8}{moyenne\{1048{,}4;1042{,}8\}} \times 100 = 0{,}53\%$ par rapport à une solution entièrement liquide.

Ce qui est du même ordre de grandeur que la précision du débitmètre de 0,5% (cf. Tableau 31) et qui explique que ce type de débitmètre ne peut être utilisé pour évaluer les fractions massique en hydrates.

Pour les essais nommés « manip 1 » à « manip 6 », des prélèvements en entrée et en sortie de cristalliseur ont donc été effectués afin de mesurer les fractions massiques d'hydrate dans un calorimètre (cf. le protocole de ces mesures en Annexe 11). Les résultats de ces mesures sont résumés dans le Tableau 38.

Manip	échantillon	Temps (min)	T° (Te ou Ts) (°C)	% Hydrates	Entrée/Sortie du Cristalliseur
1	1	105	12,1	4,48	sortie
1	2	162	12,4	8,21	sortie
2	1	104	12,9	3,8	sortie
2	3	148	13	7,6	sortie
2	2	115	12,6	2,2	entrée
3	1	88	12,1	3,62	sortie
3	3	137	12,5	7,63	sortie
3	2	101	12,2	3,15	entrée
3	4	153	12,2	7,48	entrée
4	1	110	12,4	6,3	sortie
4	3	169	12,4	11,6	sortie
4	2	122	12,3	7,5	entrée
4	4	180	12,2	11,8	entrée
6	1	108	12,2	6,96	sortie
6	3	166	12,8	13,09	sortie
6	2	124	12,3	6,67	entrée
6	4	184	12,3	11,97	entrée

Tableau 38 Mesures de fractions massiques en hydrates en entrée et en sortie de cristalliseur

Voici maintenant deux graphiques représentant les températures d'entrée et de sortie du cristalliseur (respectivement T10 et T11) « coté solution de TBAB » ainsi que les mesures de fractions massiques en hydrates (échantillons repérées par des ronds rouges sur la Figure 124) du Tableau 38 en fonction du temps :

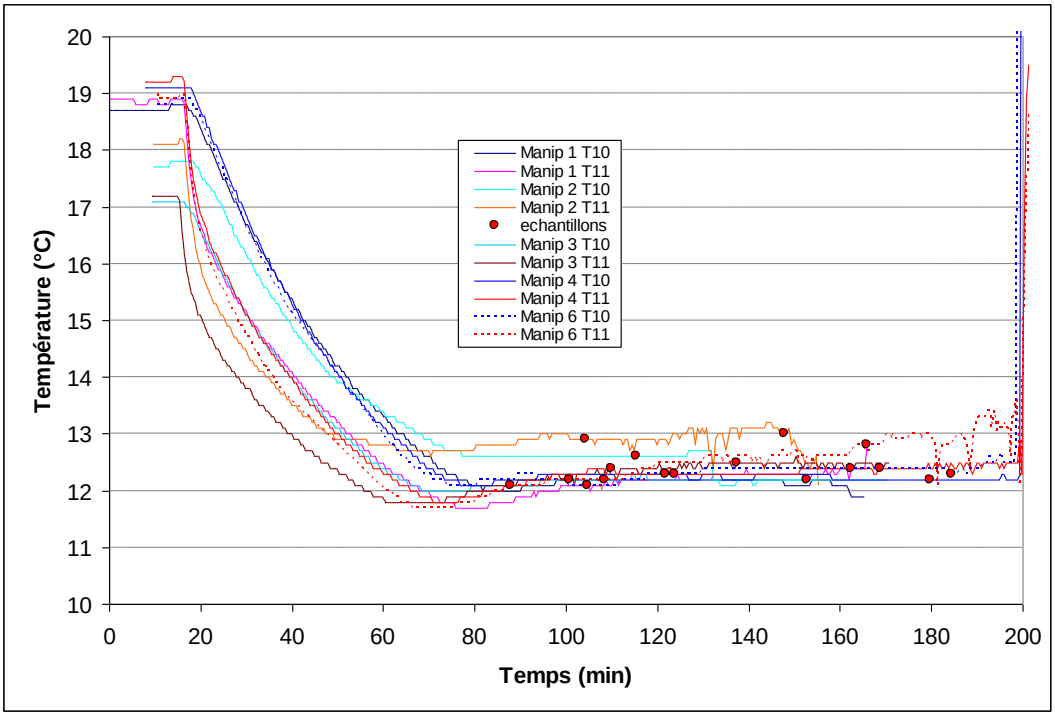


Figure 124 Températures d'entrée et de sortie du cristalliseur et points d'échantillonnages

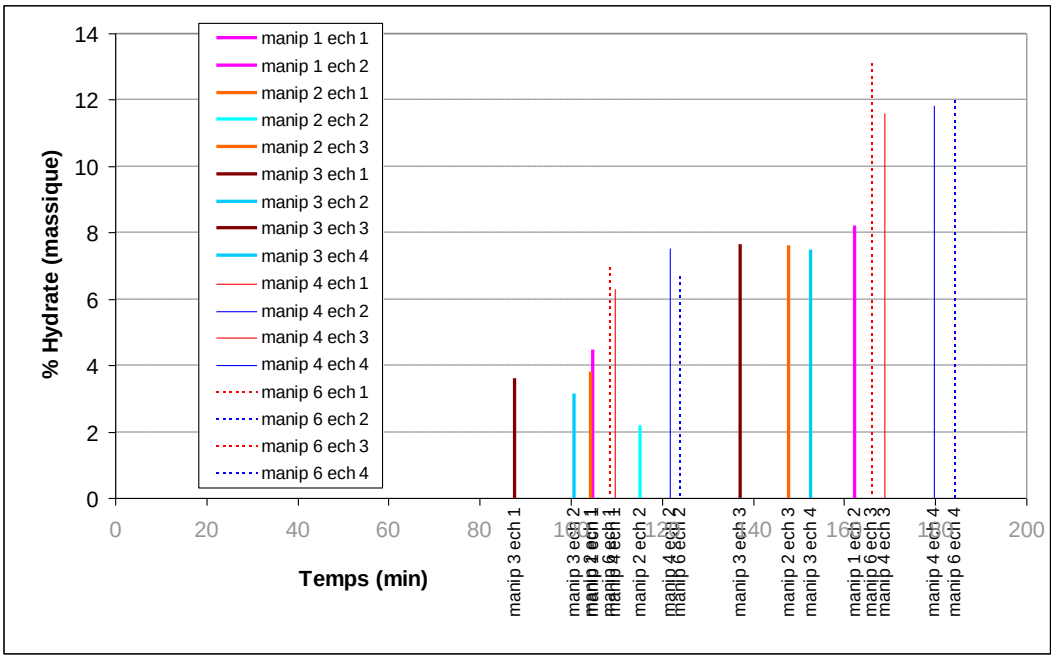


Figure 125 Mesures des fractions massiques d'entrée et de sortie du cristalliseur

Les mesures de fraction massique (dont le protocole est en Annexe 11) ont été effectuées après que la solution de TBAB ait atteint sa température de cristallisation (12,4°C), c'est-à-

dire à partir du moment où l'on observe (visuellement) un réel sorbet en sortie de cristalliseur (au-delà de 80 min dans la pratique, cf. Figure 124).

Voyons maintenant les résultats de la Figure 125 cette fois représentés de manière à ce que l'on puisse, pour un même essai (manip 1, 2, 3, 4 et 6), visualiser l'évolution des fractions massiques en hydrate à l'entrée et à la sortie du cristalliseur :

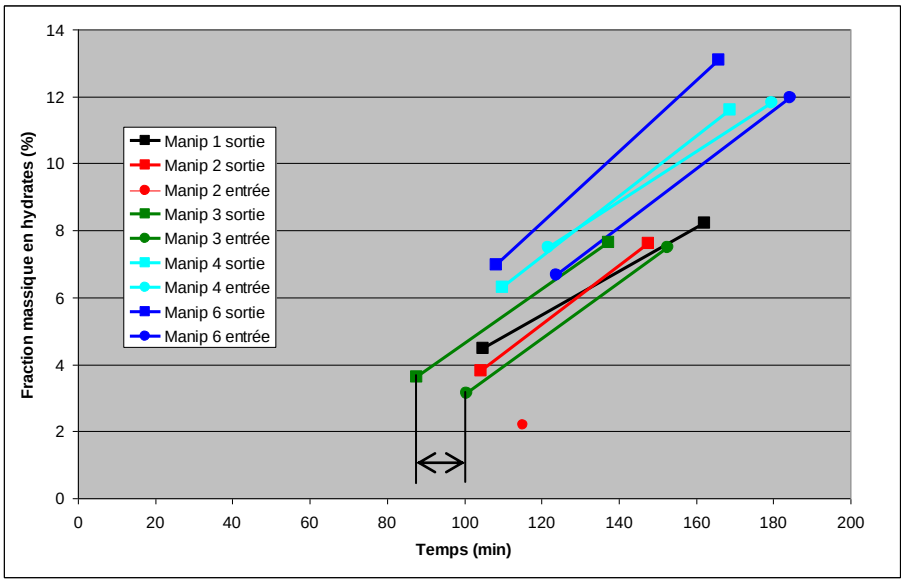


Figure 126 Evolution des fractions massiques d'entrée et de sortie du cristalliseur au cours du temps

Sur la Figure 126 on remarque tout d'abord que lors d'un même essai, il y a généralement un écart d'environ 15 minutes entre la mesure à l'entrée du cristalliseur et celle effectuée en sortie (ce qui correspond au temps de l'échantillonnage et de la mesure, un seul échantillon pouvant être traité à la fois). Pour les essais nommés « manip 3 » et « manip 6 », la différence entre l'entrée et la sortie à un instant donné semble être constante et d'environ 2% de fraction massique supplémentaire. Cette observation est toutefois contestable au regard des mesures effectuées sur l'essai « manip 4 » mais aussi parce que seules 2 mesures ont été effectuées par essai à l'entrée et à la sortie du cristalliseur.

En effet, si la différence de fraction massique en hydrates entre l'entrée et la sortie du cristalliseur $(x_{hs} - x_{he})$ est considérée comme constante, cela veut dire que l'équation 2 : $\alpha \cdot P = Q \cdot (x_{hs} - x_{he}) \cdot L$ montre que la puissance P est constante en fonction du temps (si on respecte l'hypothèse de α constant). Or ceci n'est pas le cas de ce qui a été constaté lors de des expériences (cf. Partie 4.1.1).

Dans l'équation 5 nous prendrons toutefois pour $(x_{hs} - x_{he})$ une valeur constante (d'environ 0,02, mais des valeurs plus précises vont être calculées par la suite) conformément à ce qu'on semble observer sur les essais « manip 3 » et « manip 6 ». Toujours en se basant sur ces deux essais, les valeurs de T_c, T_p et Q vont être prises conformément aux relevés suivants :

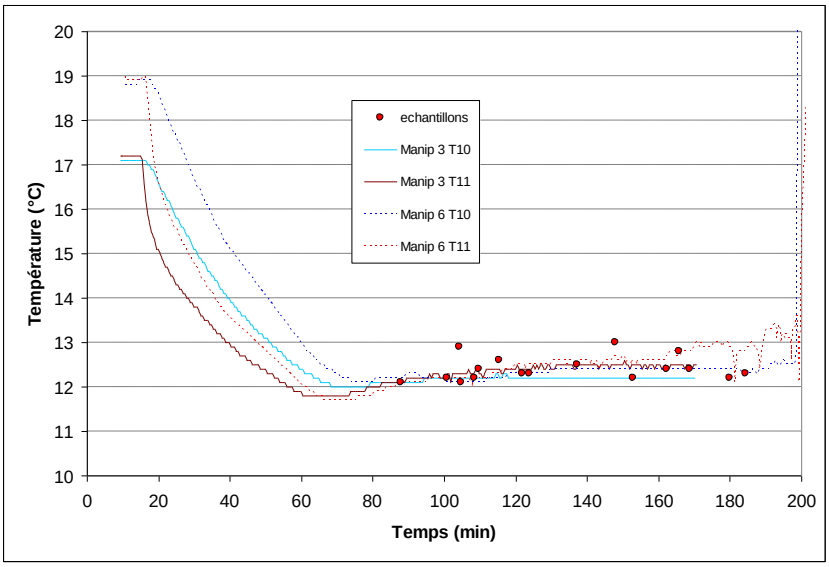


Figure 127 *Températures d'entrée et de sortie du sorbet dans le cristalliseur au cours de 2 essais significatifs*

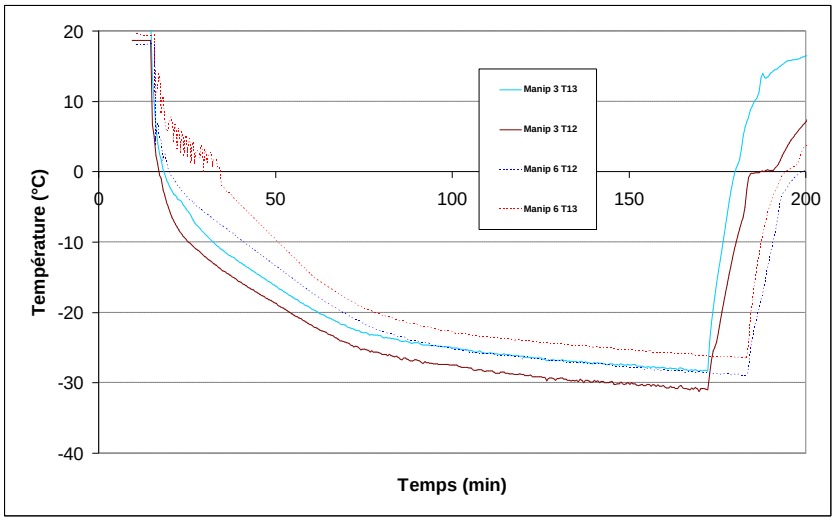


Figure 128 *Températures d'entrée et de sortie du R407C dans le cristalliseur au cours de 2 essais significatifs*

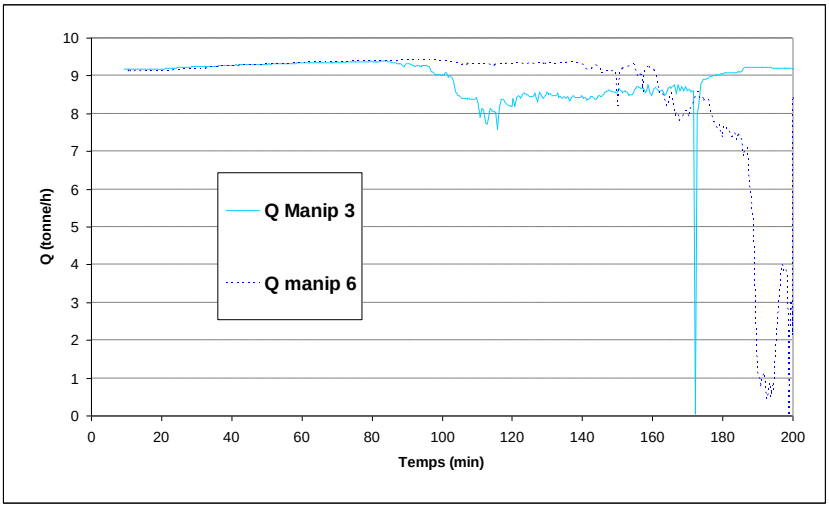


Figure 129 *Débit massique du sorbet dans le cristalliseur au cours de 2 essais significatifs*

D'après ces trois figures, nous prendrons donc :

- T_i **= 12,4°C** (température de cristallisation atteinte après environ 100 min)

Pour T_p, nous prendrons la moyenne entre T12 et T13 (respectivement la température d'entrée et de sortie du R407C dans le cristalliseur, cf. Figure 128).

- Pour « manip 6 », à t = 130 min (7800 s), T12=-24.5°C et T13=-26.9°C, seront donc pris T_p**=-25,7°C.** Q**= 9,32 = 2,58kg/s.**

- Pour « manip 3 », à t = 130 min (7800s), T12=-26.8°C et T13=-29.4°C, seront donc pris T_p**=-28,1°C.** Q**= 8,51 = 2,36 kg/s.**

Les valeurs de $(x_{hs} - x_{he})$ vont être prises à partir des relevés suivants extraits de la Figure 126:

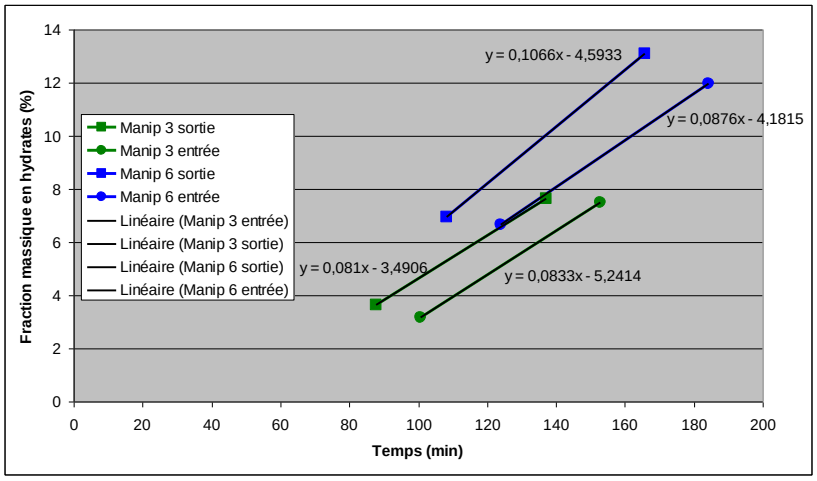


Figure 130 Evolution des fractions massiques d'entrée et de sortie du cristalliseur au cours de deux essais significatifs

- Pour « manip 3 » :

$(x_{hs} - x_{he}) = -0{,}0023 \cdot t + 1{,}7508$ (avec x en % et t en min)

A t = 130 min, $(x_{hs} - x_{he}) = 1{,}45\% = 0{,}0145$

- Pour « manip 6 » :

$(x_{hs} - x_{he}) = 0{,}019 \cdot t - 0{,}4118$

A t = 130 min, $(x_{hs} - x_{he}) = 2{,}06\% = 0{,}0206$

Le système d'équation à résoudre est le suivant :

$$\begin{cases} e = \sqrt{\dfrac{2 \cdot (1-\alpha) \cdot \lambda_h \cdot (T_c - T_P)}{\rho_h \cdot L}} \cdot \sqrt{t} \\ \alpha \cdot A \cdot \dfrac{\lambda_h}{e} \cdot (T_c - T_P) = Q \cdot (x_{hs} - x_{he}) \cdot L \end{cases}$$

Avec :

L = 193 000 J/kg (OBATA, 2003)
A = 0,5x10 m² (le diamètre de chacune des 10 plaques vaut 80 cm).

Système à résoudre :

$$\begin{cases} e = \sqrt{\dfrac{2\cdot(1-\alpha)\cdot\lambda_k\cdot(T_i-T_p)}{\rho_k\cdot L}}\cdot\sqrt{t} \\ \alpha\cdot A\cdot\dfrac{\lambda_k}{x}\cdot(T_i-T_p) = Q\cdot(\omega_{ks}-\omega_{ke})\cdot L \end{cases}$$

$$\sqrt{\frac{2\cdot(1-\alpha)\cdot\lambda_k\cdot(T_i-T_p)}{\rho_k\cdot L}} = \text{cste} = 0{,}00011863$$

$$\lambda_k = \frac{x^2\cdot\rho_k\cdot L}{2\cdot t\cdot(T_i-T_p)} + \frac{x\cdot Q\cdot(\omega_{ks}-\omega_{ke})\cdot L}{A\cdot(T_i-T_p)} = \frac{(A\cdot x^2\cdot\rho_k\cdot L)+(2\cdot t\cdot x\cdot Q\cdot(\omega_{ks}-\omega_{ke})\cdot L)}{2\cdot t\cdot A\cdot(T_i-T_p)} = L\cdot x\cdot\frac{(A\cdot x\cdot\rho_k)+(2\cdot t\cdot Q\cdot(\omega_{ks}-\omega_{ke}))}{2\cdot t\cdot A\cdot(T_i-T_p)}$$

$$\alpha = \frac{2\cdot t\cdot Q\cdot(\omega_{ks}-\omega_{ke})}{(A\cdot x\cdot\rho_k)+(2\cdot t\cdot Q\cdot(\omega_{ks}-\omega_{ke}))}$$

1 2 3 4

	t	Ti	Tp	ws-we	rho hydrates	Q	A	L	e	λ	α
manip 6	7800,00	12,40	-25,70	0,0206	1080,00	2,580	5,00	193000,00	0,01047712	**0,60264141**	**0,93612128**
manip 3	7800,00	12,40	-28,10	0,0145	1080,00	2,360	5,00	193000,00	0,01047712	**0,37792191**	**0,90417407**
	Données								Résultats		

Tableau 39 Résolution du système d'équation pour déterminer α et λ

Les résultats donnent une épaisseur d'hydrates *e* d'environ 1cm au bout de 130 minutes (via eq. 4). La conductivité λ se situe entre 0,38 et 0,60 W/m/K selon l'essai considéré (cf. Tableau 39). Ces valeurs sont comparables à celle de la littérature 0,42 W/m/K (WENJI, 2009).

α vaut environ 0,9, cela signifie que 90% des hydrates générés sont des hydrates « sortant ». L'épaisseur d'hydrate produite à 130 minutes est d'environ 1cm, ce qui veut dire qu'environ 5 kg d'hydrates est figée sur chaque plaque, soit en tout 50 kg dans le cristalliseur. La quantité d'hydrates produits et mis en circulation entre le cristalliseur et la cuve est donc d'environ 0,9*50/0,1 = 450 kg. La quantité initiale de solution de TBAB étant d'environ 1700kg, cela indique qu'à *t* =130 minutes un sorbet concentré à 26% massique d'hydrates est présent dans le système.

Cette valeur est largement au dessus de celle que nous estimons (la plus grande teneur en hydrates mesurée étant d'environ 13%, cf. Figure 126). Cette différence est probablement due au fait que dans la réalité, la solution nécessite dans un premier temps d'être refroidie de manière à atteindre sont point de cristallisation. Il est également probable qu'une partie des hydrates générés et renvoyés dans la cuve ait sédimenté au fond de celle-ci. La température d'évaporation du fluide primaire est elle aussi très différente dans la réalité puisque décroissante (cf. Figure 128). Dans la résolution de ce système d'équation les effets de la variation de la température de la couche d'hydrates est en outre négligée (chaleur sensible des hydrates). Or, une part de l'énergie circulant dans la couche d'hydrates est consacrée à abaisser la température de la couche d'hydrates et n'est donc pas utile à la cristallisation. Enfin, comme dit en Annexe 11, les mesures sont probablement un peu sous estimées (le temps d'effectuer le transport de l'échantillon jusqu'au laboratoire de mesure, une partie des hydrates peut avoir fondue).

4.1.2.3 Les échanges de chaleur dans le générateur

Il est également intéressant de comparer la puissance (thermique) reçue par le R407C dans l'évaporateur (sorbetière) à la puissance cédée par la solution de TBAB.

La puissance cédée par la solution de TBAB est évaluée de la manière décrite dans la Partie 3.4.3 :

$$P_{solution\ \ liquide\ \ de\ \ TBAB} = Q_{boucle\ \ de\ \ génération} \cdot Cp_{solution\ \ liquide\ \ de\ \ TBAB} \cdot (T10 - T11)$$

Cp étant la capacité thermique de la solution de TBAB liquide.

Cette relation ne tient compte que de la chaleur sensible de la solution, c'est-à-dire l'énergie cédée par l'abaissement de température de la solution 100% liquide. Elle est donc valable tant que les températures T10 et T11 n'ont pas atteint la température de cristallisation de la solution. En effet, lorsque la solution va atteindre son point de cristallisation, la variation de chaleur sensible de la solution liquide va devenir nulle (la solution de l'installation est concentrée à environ 40% de TBAB, ce qui représente une solution à température de cristallisation constante) et la chaleur cédée par la solution de TBAB sera cédée par la formation d'hydrates de TBAB (hydrates observés par échantillonnage au niveau du capteur T11 – sortie de la sorbetière – lors d'autres essais similaires). Dans la pratique, nous venons de voir que des hydrates apparaissent très rapidement sur les plaques du générateur. L'intérieur de la sorbetière ne sera donc pas, dans son ensemble, à l'équilibre thermodynamique, ce qui rend l'évaluation des puissances mises en jeu délicate.

Une dizaine d'essais similaires ont été effectués avec une fréquence d'alimentation de la pompe de génération de 32 Hz et une température initiale de la cuve de stockage d'environ 19°C. Un exemple d'un de ces essais est tracé dans la Figure 131.

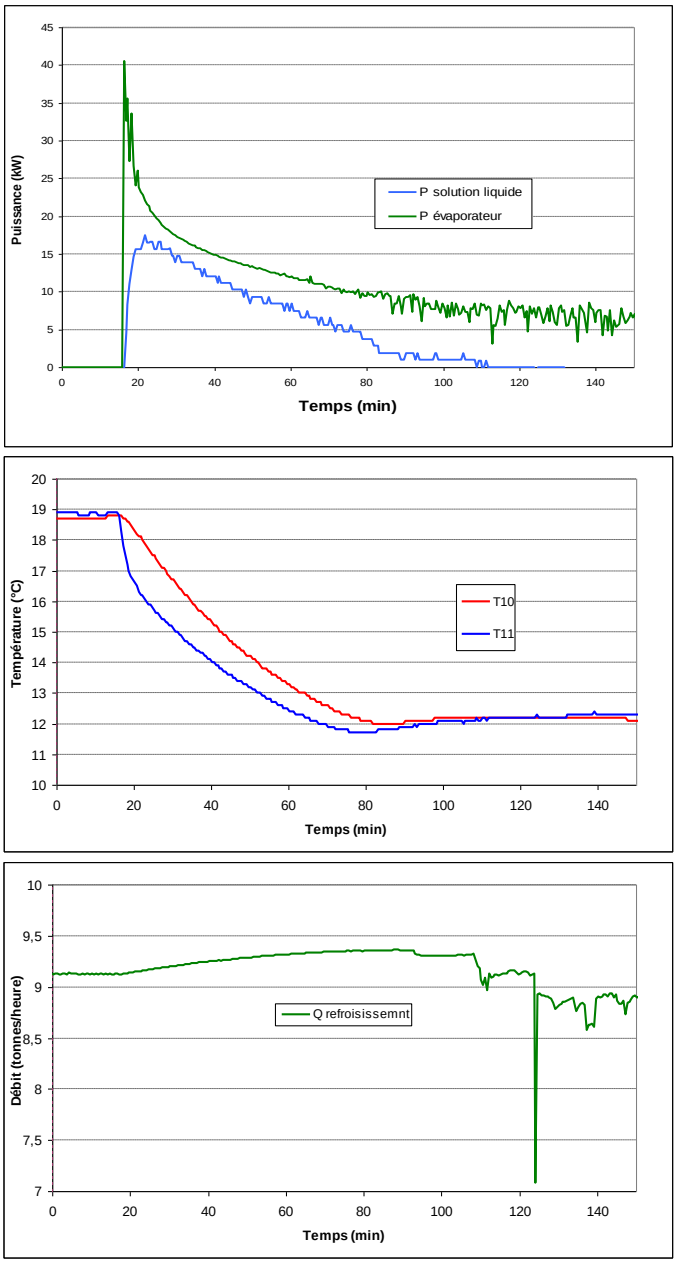


Figure 131 Les puissances échangées dans la sorbetière lors d'un essai de génération

Chaque essai donne des résultats assez proches et 80% d'entre eux respectent parfaitement les particularités schématisées dans la Figure 132.

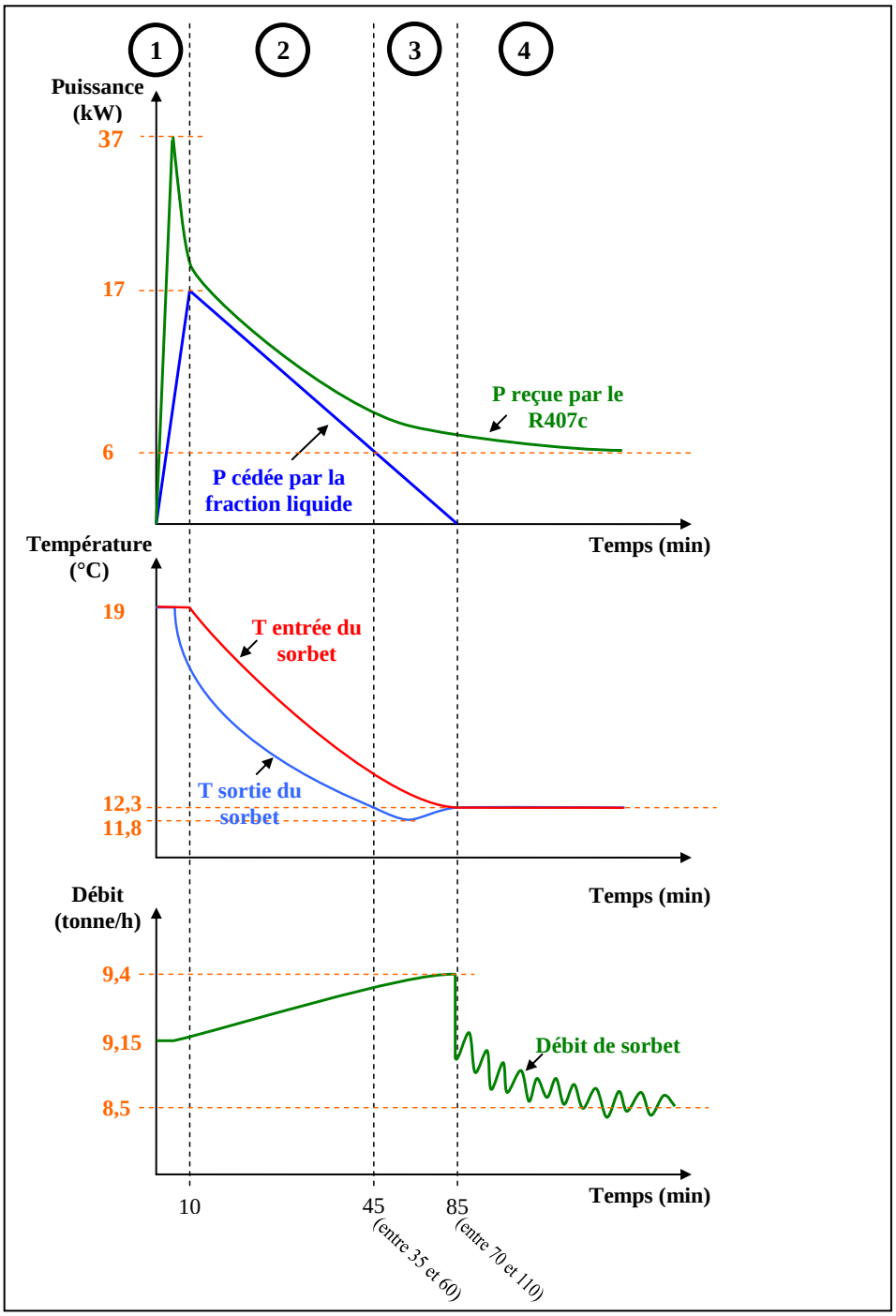


Figure 132 Schématisation des puissances échangées dans la sorbetière lors de la phase de génération

La Figure 132 représente 3 graphiques schématiques. Le premier représente les valeurs absolues des puissances reçues et cédées par le R407C et la solution liquide de TBAB. Le deuxième concerne les températures d'entrée et de sortie du générateur de la solution de TBAB. Enfin le troisième graphique représente le débit de la pompe de génération dont l'alimentation est maintenue constante (32Hz).

On distingue 4 zones sur cette figure.

→ Zone 1 :

C'est la période qui suit la mise en route du groupe de condensation. Cette période dure environ 10 minutes. Au bout de ces 10 minutes, la puissance cédée par la solution liquide de TBAB atteint son maximum (environ 17 kW) alors que la puissance reçue par l'évaporation du R407C est un peu plus importante (environ 20 kW). Le pic de puissance du fluide primaire a été atteint plus rapidement (environ 37 kW en 5 minutes). A la fin de cette première période, si la température de sortie de la solution de TBAB a déjà commencée à baisser, celle d'entrée amorce sa décroissance. Quant au débit, il a commencé à augmenter avec la diminution de la température de sortie du générateur. Ceci est du à l'augmentation de la viscosité de la solution de TBAB (car sa température baisse). En effet, pour une pompe volumétrique de type pompe à lobes, il est normal que le débit augmente avec une augmentation modérée de la viscosité du fluide car le rendement volumétrique est amélioré par la réduction des pertes entre les lobes.

→ Zone 2 :

Les températures d'entrée et de sortie du générateur sont décroissantes. La différence entre les deux est de plus en plus faible si bien que la puissance cédée par la solution liquide de TBAB est décroissante. Durant cette période qui dure approximativement 35 minutes la puissance reçue par l'évaporation du R407C est supérieure à celle cédée par la solution liquide de TBAB. La différence entre ces deux puissances est croissante. Ces courbes permettraient de déterminer le rendement du générateur s'il n'y avait pas la formation des couches d'hydrates compactes sur les plaques du cristalliseur. On constate en outre que durant cette période le débit continue à augmenter. A l'issue de cette période, la température de la solution de TBAB a atteint sa température théorique de cristallisation (environ 12,3°C).

→ Zone 3 :

A partir d'environ 45 minutes, la puissance reçue par le R407C devient très nettement supérieure à celle cédée par la solution liquide de TBAB. Il apparait ainsi clairement que la cristallisation des hydrates de TBAB prend une importance énergétique primordiale. Il semblerait qu'on n'observe pas encore d'hydrates de TBAB en sortie de cristalliseur et qu'à ce stade les hydrates de TBAB formés le sont uniquement sur les plaques du générateur. Ceci se confirme par le fait que la température de la solution continue de décroitre en dessous de sa température de cristallisation théorique (surfusion jusqu'à environ 11,8°C). La température de sortie croit ensuite jusqu'à atteindre la température de cristallisation au bout d'environ 85 minutes. La température d'entrée du sorbet ne semble en revanche pas, ou peu, sujette au phénomène de surfusion. A l'issue de cette période, températures d'entrée et de sortie du générateur atteignent la température de cristallisation. La puissance cédée par la solution liquide devient en conséquence nulle et le débit atteint son maximum.

→ Zone 4 :

C'est généralement à partir de ce moment là (environ 85 minutes) qu'on observe les premiers hydrates en sortie de générateur. Cette présence semble se confirmer à travers le débit de la pompe qui chute alors rapidement, mais dans des proportions modérées, à un débit légèrement inférieur à 9 tonnes/h. On observe que durant cette période le débit à tendance à décroitre, et que nos mesures sont perturbées par des bruits indiquant la présence de particules dans la

solution de TBAB. La puissance reçue par l'évaporation du R407C continue sa décroissance mais tend à se stabiliser à environ 6 kW. Il semblerait alors que les puissances échangées dans le générateur se répartissent désormais entre l'évaporation du R407C, la cristallisation de la solution de TBAB (cristallisation sur les plaques ou dans le sorbet) et les pertes de chaleur du cristalliseur.

Dans cette zone, la répartition des puissances échangées dans la sorbetière s'établie comme suit :

$$\begin{aligned} &|P\ reçue \quad par \quad le \quad R407c| = \\ &\qquad P\ perte \quad de \quad chaleur \\ &+ \qquad P\ refroidissement \quad des \quad couches \quad d'hydrates \\ &+ \qquad P\ formation \quad d'hydrates \quad adhérents \\ &+ \qquad P\ formation \quad d'hydrates \quad dans \quad le \quad sorbet \end{aligned}$$

La température extérieure au générateur étant supérieure à la température d'évaporation du fluide primaire et à celle du sorbet, les pertes de chaleur seront positives.

→ Evaluation des puissances consacrées à la cristallisation « adhérente » :

Il est difficile d'évaluer l'énergie consacrée à la cristallisation. Bien que délicates et peu précises, des mesures de l'évolution de la couche d'hydrates adhérents ont été effectuées dans la Partie 4.1.2.2. Ces mesures ont montré qu'on pouvait schématiser la propagation d'une couche d'hydrate par la relation suivante :

$e = 1{,}1863 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{t}$ (avec e en mètre et t en seconde).

Il est donc possible, considérant que tous les étages du générateur se comportent de la même manière, de tracer à partir de cette relation une courbe du type :

$$P\ formation \quad d'hydrates \quad adhérents = f(t).$$

Pour cela la relation utilisée est :

$$P_{hydrates\ adhérents} = \frac{(\Delta e) \cdot A \cdot \rho_{hydrates} \cdot L}{\Delta t}$$

Avec :

A	La surface des plaques (il y a 5 plaques de 0,5 m² chacune réfrigérées de chaque coté soit une surface totale de 5 m²)
$\rho_{hydrates}$	La masse volumique des hydrates de TBAB
L	La chaleur latente de fusion des hydrates

Ce qui donne la courbe suivante :

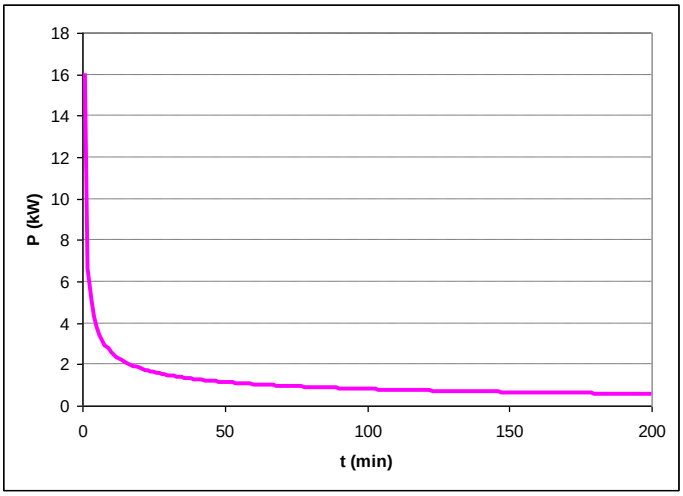


Figure 133 Puissance consacrée à la formation d'hydrates adhérents

On constate sur cette figure que la puissance consacrée à former des hydrates adhérents décroit de 0,9 à 0,65 kW entre 80 et 150 minutes.

→ Evaluation des puissances consacrées à la cristallisation « sortante » :

Les mesures de formation des hydrates dans le sorbet effectuées sont également peu précises (cf. Partie 4.1.2.2). Il semblerait néanmoins que passé les 80 première minutes, on ait une augmentation de la fraction massique en hydrates de l'ordre de 0,0175 en plus entre l'entrée et la sortie du générateur.

La puissance consacrée à former des hydrates dans le sorbet (hydrates « sortant ») peut donc s'exprimer :

$$P_{hydrates\ \ sortant} = Q \cdot 0{,}0175 \cdot L$$

Avec :
Q Débit du sorbet (≈ 8,15 tonnes/heure soit 2,26 kg/s)

Soit une puissance d'environ 7,6 kW.

Ceci est une valeur majorée puisque le débit considéré dans le calcul est le débit total du sorbet et pas le débit de la fraction liquide (c'est elle qui subit la cristallisation). Cette valeur est à comparer à celle de la puissance de l'évaporation du R407C qui décroit jusqu'à environ 6 kW (cf. Figure 132). Ceci montre que l'évaluation des puissances échangées est difficile à faire dans les conditions de fonctionnement actuelles puisque la puissance consacrée à produire des hydrates sortants, ici considérée comme constante, est supérieure à celle cédée à l'évaporation du R407C en fin d'essai.

En conclusion, la puissance transmise par l'évaporation du R407C en début de cycle provoque une cristallisation beaucoup trop rapide sous la forme d'une couche d'hydrates figée et croissante sur les plaques réfrigérées. Ceci ne permet pas à l'ensemble du contenu de la sorbetière d'être à l'équilibre thermodynamique : Durant la phase de refroidissement sensible

de la solution sont présents des hydrates adhérents et de la solution liquide. Et durant la phase où la température de cristallisation est atteinte des couches d'hydrates ayant un gradient de température sont toujours présentes dans le générateur. Nous n'avons en outre pas souhaité étudier plus précisément les transferts de chaleur à travers les couches d'hydrates adhérents puisqu'il ne s'agit pas d'un phénomène désiré. Nous verrons par la suite que l'orientation des futurs développements consiste à trouver un fonctionnement qui ne générera pas ce phénomène.

Pour tenter de réduire l'impact du « pic de puissance » absorbée par la détente du R407C au démarrage de la boucle, il a été essayé de faire fonctionner la boucle primaire par alternance. Ce genre d'essais n'a pas été concluant. En effet, dans l'exemple qui va suivre, on observe qu'à chaque redémarrage de la boucle primaire un nouveau « pic » de puissance apparait :

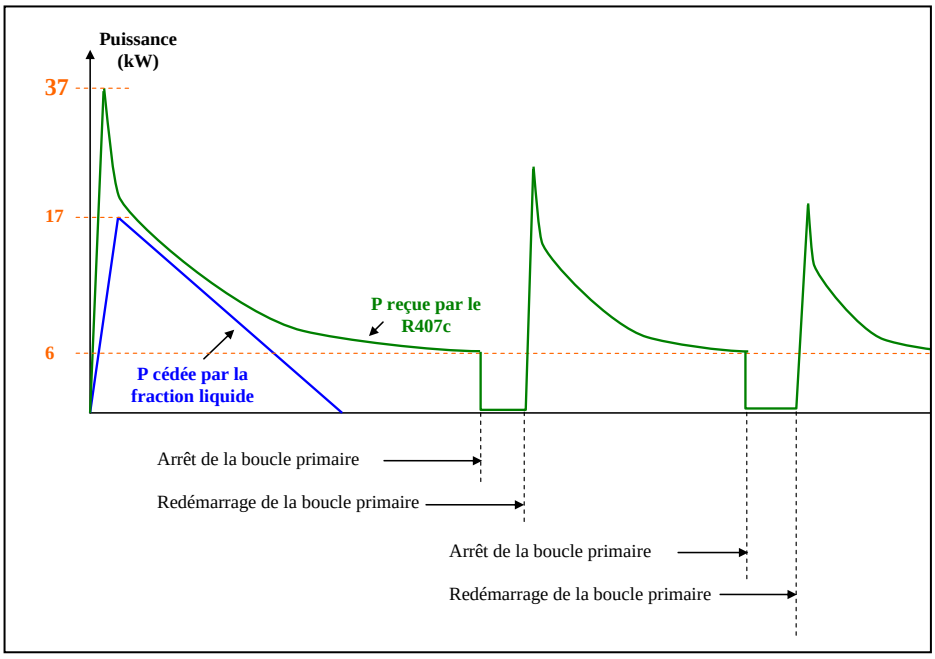


Figure 134 Schématisation des puissances échangées dans la sorbetière lors du fonctionnement de la boucle primaire par alternance

La Figure 134 reprend la première phase de génération « classique » de la Figure 132. Nous avons vu qu'à l'issue de cette phase de génération, la solution avait atteint sa température de cristallisation, que des hydrates étaient apparus dans la solution, mais que des couches d'hydrates adhérents s'étaient formées sur les plaques réfrigérées du générateur. Suite à cela, la boucle primaire a été stoppée durant quelques dizaines de minutes puis redémarrée à deux reprises. A chaque fois on obtient un « pic d'évaporation » lors du démarrage, mais de plus en plus faible. La puissance absorbée par l'évaporation du R407C redescendant encore plus rapidement à environ 6 kW. La présence des couches d'hydrates sur les plaques du générateur a probablement créé une « barrière thermique » nuisible aux échanges de chaleur. Ce genre de manipulation s'est donc avéré sans intérêt.
De même, des mises en marche/arrêt de la boucle primaire plus fréquentes ont été effectuées dès le début d'autres essais (avant que les couches d'hydrates ne se forment). Les résultats de ces essais n'ont également pas donnés de résultats intéressants : à chaque redémarrage de la boucle primaire a été observé un « pic » de la puissance reçue par le R407C et cette régulation manuelle « tout ou rien » s'avère inutile.

Nous verrons que la solution proposée pour remédier à ce problème consiste à asservir le fonctionnement de la boucle primaire (notamment au niveau du compresseur) dans la Partie 4.3.2.

4.1.3 Comportement de la boucle de distribution

Comme vu précédemment, le comportement de la boucle primaire a entraîné un mauvais fonctionnement de la boucle de génération. En conséquence, durant la phase de génération, il a été stocké un sorbet dont la fraction massique en hydrate était inférieure à environ 15%. L'étude de la boucle de distribution (ou boucle d'utilisation) a donc pâti de ce manque d'hydrates et du temps passé durant ces travaux de recherche à étudier la boucle primaire et la boucle de génération. C'est pourquoi les observations qui vont suivre au sujet de la boucle de distribution seront principalement qualitatives. La Figure 135 ci-dessous représente la localisation de la boucle de distribution dans les locaux de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne :

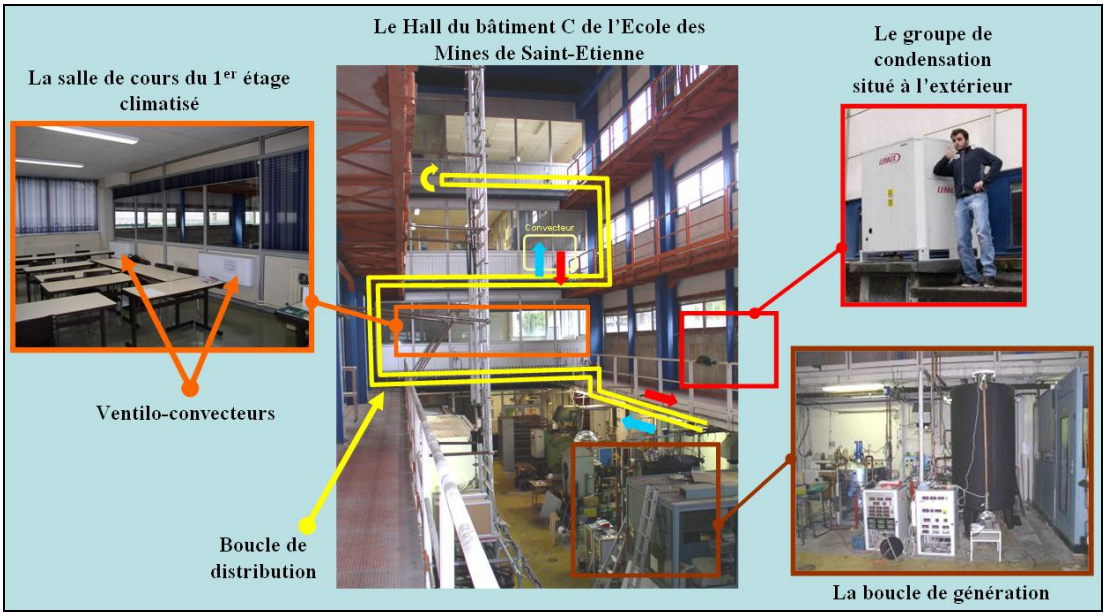


Figure 135 La boucle de distribution au sein de L'Ecole des Mines de Saint Etienne

4.1.3.1 Observations expérimentales sur la boucle

Comme vu dans la Partie 3.4, la boucle de distribution est instrumentée. La Figure 84 schématise la position des sondes de températures placées le long de cette boucle. Il s'agit des sondes de température nommées T1 à T7 depuis la sortie du sorbet de la cuve de stockage jusqu'à son retour de la boucle de distribution. Initialement, il avait été prévu d'installer un débitmètre sur cette boucle (repéré « D1 » sur la Figure 84). Une section sur brides amovibles destinées à recevoir le débitmètre « D2 » est montée sur la boucle de génération. Lors de la conception le débitmètre « D1 » a été placé sur le trajet retour du sorbet car à cet endroit le sorbet est moins concentré en hydrates ce qui rend la mesure plus précise.
Dans la pratique nous n'avons pas eu le temps d'installer ce débitmètre sur la boucle de distribution.

Afin d'évaluer le débit de la boucle de distribution, les mesures suivantes ont été effectuées :
Avant le déclanchement de la boucle de distribution les capteurs T1 à T7 indiquent la température « ambiante » (les conduites ne sont pas encore remplies de sorbet). Connaissant les distances séparant chacun de ces capteurs et la section de la boucle de distribution (diamètre intérieur de 38 mm), il est alors possible d'estimer le débit de la boucle lorsque celle-ci est démarrée. En effet, les capteurs vont les uns après les autres (au fur et à mesure que le sorbet parcourt la boucle) indiquer la température du sorbet. Il suffit ainsi de noter au bout de combien de temps chacun des capteurs T1 à T7 amorcent un abaissement de température indiquant l'arrivée du sorbet à leurs niveaux. Voici les relevés effectués (relevés effectués alors que les vannes d'entrée et de sortie de tous les ventilo-convecteurs étaient fermées) :

Capteur	Temps de réaction après le démarrage de la boucle de distribution (s):	Distances au point de départ de la boucle (m):	Débits (m3/h):	
Première série de mesures :				
T 2	26,5	30,5	4,70	
T 3	Temps de réaction trop long	42,3		
T 4	Temps de réaction trop long	51,1		
T 5	56	59,6	4,35	
T 6	65	71,4	4,48	Moyenne débit:
T 7	96	91,4	3,89	4,35 m3/h
Seconde série de mesures :				
T 2	37	30,5	3,37	
T 3	Temps de réaction trop long	42,3		
T 4	Temps de réaction trop long	51,1		
T 5	50	59,6	4,87	
T 6	82	71,4	3,56	Moyenne débit:
T 7		91,4		3,93 m3/h

Tableau 40 Relevés sur la boucle de distribution destinés à évaluer le débit

Les relevés de temps (effectués lors du début de l'abaissement de la température indiquée par les afficheurs), bien que répétés plusieurs fois ont été difficiles. En effet, il apparaît que toutes les sondes de températures ne réagissent pas à la même vitesse (les sondes T3 et T4 sont par exemple beaucoup plus longues à réagir). Il semble toutefois que l'on puisse considérer que la pompe à lobes P2 fournisse un débit de l'ordre de 4 m^3/h dans la boucle de distribution. Tous les essais ont été effectués avec une alimentation de la pompe à lobes P2 de 50 Hz et de 30 Hz pour la pompe de dilution P1. Enfin, ces mesures ont été faites au démarrage de la boucle et l'installation du débitmètre s'avère indispensable afin de les affiner notamment lorsque le fonctionnement permanent est atteint.

Le mode d'emploi de la boucle de distribution est détaillé en Annexe 12. Néanmoins, quelques observations pratiques vont être mentionnées ici :

Lors des premières expériences les observations laissent à penser que le sorbet ne circule pas en « conduite pleine » dans la section de retour du fluide. La conséquence de cette observation à été de créer un « point haut » au niveau du retour du sorbet. Ce « point haut » a également été muni d'une purge d'air notée « p5 » dans la Figure 84.

Lors du démarrage de la boucle de distribution il est nécessaire de purger le haut du circuit (purge « p4 » sur la Figure 84). Afin de bien s'assurer du remplissage des ventilo-convecteurs

en sorbet, on peut procéder à une fermeture progressive de la vanne « V4 » obligeant le sorbet à passer à travers les ventilo-convecteurs pour rejoindre le circuit retour vers la cuve de stockage. Il a été observé qu'une fermeture totale de cette vanne ne doit pas excéder 5 minutes car au-delà de cette durée, la pompe à lobes de distribution (« P2 ») surchauffe (le disjoncteur thermique coupe alors son alimentation). Enfin, lorsque la boucle de distribution et les ventilo-convecteurs sont remplis en sorbet, il est nécessaire de purger le circuit au niveau de la purge « p5 ». Il est en outre possible d'améliorer la purge à ce niveau en fermant progressivement et précautionneusement (port de lunettes de sécurité obligatoire) la vanne « V5 » quelques secondes.

L'exemple qui suit est un « essai type » : une phase de distribution du sorbet est précédée d'une phase de génération durant environ 150 minutes. On a vu dans la Partie 4.1.2.2 qu'à l'issue de cette phase de génération, on a une teneur en hydrates de l'ordre de 13% (en masse) dans la cuve de stockage. La phase de distribution alimente quant à elle 5 des 7 ventilo-convecteurs (les 3 du premier étage et les 2 du deuxième) :

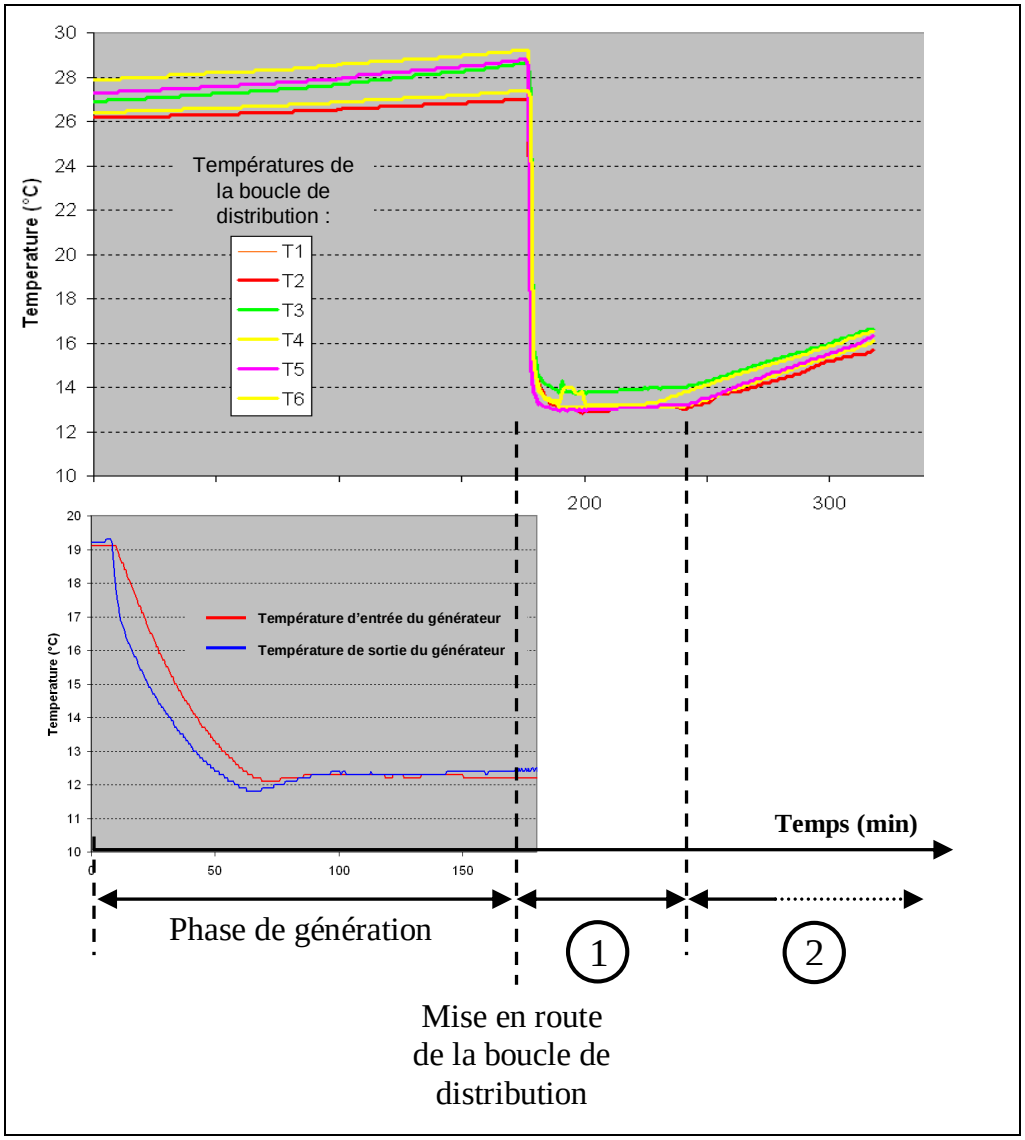


Figure 136 Mesures des températures de la boucle de distribution lors d'un essai

La Figure 136 reprend l'évolution des températures d'entrée et de sortie du sorbet lors de la phase de génération entre 0 et 170 minutes. La boucle de distribution, par l'intermédiaire des

ventilo-convecteurs est déclenchée au bout d'environ 175 minutes (l'alimentation de la pompe à lobes et de la pompe de dilution étant respectivement de 50 et 30 Hz).

Les capteurs de température T1 à T6 passent de la température ambiante (entre 26 et 29°C selon leur position dans le bâtiment) à celle du sorbet quasi-congruent (12,3°C). Notons que les relevés du capteur T7 ne figurent pas dans cette figure : cette sonde était hors service lors de l'essai. Ces capteurs de températures (décrits dans la Partie 3.4.1) n'ont pas été sans causer des problèmes : des disfonctionnements fréquents (notamment des fuites au niveau des soudures de la sonde sur le corps du capteur) et des dérèglements (nécessité d'étalonner fréquemment les capteurs) expliquent le fait que les températures indiquées durant la période « 1 » de la Figure 136 (entre 175 et 235 min) ne sont pas toutes égales à 12,3°C.

Le fait que les températures aux différents niveaux de la boucle de distribution restent constantes durant la période comprise entre 175 et 235 minutes prouve cependant que le fluide circulant dans la boucle est bien un sorbet contenant des hydrates. En outre, durant cette période, les ventilo-convecteurs rafraîchissent assez bien l'air des pièces.

La période « 2 » schématisée sur la Figure 136 débute quant à elle au bout d'environ 235 minutes. A partir de ce moment là, les différentes températures augmentent presque toutes simultanément. Ceci indique que tous les hydrates ont été fondus dans la boucle de distribution. La puissance échangée entre l'air et le fluide n'est alors plus issue de la chaleur latente de fusion des hydrates mais provient de la chaleur sensible de la solution liquide de TBAB. Cette puissance diminue très rapidement avec l'augmentation de température de la solution de TBAB comme nous allons le voir dans la partie suivante.

4.1.3.2 Observations expérimentales sur les ventilo-convecteurs

Nous avons vu qu'il est possible d'avoir une estimation du débit total dans la boucle de distribution. Sur le prototype il n'est cependant pas prévu de pouvoir mesurer le débit de sorbet dans chaque ventilo-convecteurs. Tout au plus il est possible de se référer aux caractéristiques techniques des circulateurs alimentant chaque ventilo-convecteur indiquant un débit maximal de 2 m^3/h (cf. Partie 3.2.4, Figure 70).

Les débits d'air (à vitesse maximale) des ventilo-convecteurs renseignés par le constructeur sont de 685 m^3/h pour les modèles de type HC 60 (numérotés de 2 à 7 sur la Figure 78) et de 1058 m^3/h pour le ventilo-convecteur 1 de type HC 80 (cf. Tableau 26). Des mesures permettant de vérifier ce débit d'air ont été effectuées. Pour ce faire, un anémomètre a été placé à la sortie des ventilo-convecteurs (sur la partie supérieure). Cet anémomètre nous renseigne sur la vitesse de l'air sortant des ventilo-convecteurs :

Type de ventilo-convecteur :	Vitesse moyenne de l'air mesurée (m/s)	Section de passage de l'air (m^2)	Débit volumique déduit (m^3/h)	Débit volumique constructeur (m^3/h)
HC 60	1,78	0,1	641	685
HC 80	2,42	0,12	1045	1058

Tableau 41 Mesures de débit des ventilo-convecteurs

On voit dans le Tableau 41 que ces mesures de débit d'air correspondent bien aux données du constructeur (ventilation en position maximale dans les deux cas).

Des mesures de différence de température entre l'entrée (sous le ventilo-convecteur) et la sortie de l'air (au dessus du ventilo-convecteur) ont également été effectuées. Elles ont eu lieu lors de la phase de distribution du sorbet qui suivait une phase de génération « typique » (cf. Partie 4.1.2.3). Les différences de température suivantes ont été mesurées sur les ventilo-convecteurs :

3°C pour une pièce étant à environ 26,5°C
2°C pour une pièce étant à environ 20°C.

Ces valeurs sont décroissantes au fil du temps jusqu'au moment ou l'échange de chaleur n'est plus efficace et que la différence de température de l'air entre l'entrée et la sortie devienne nulle.
En négligeant les phénomènes de condensation de l'air sur la tuyauterie des ventilo-convecteurs (ce qui n'a d'ailleurs pas été observé), on peut évaluer la quantité de chaleur cédée par l'air dans un ventilo-convecteur :

$$P_{cédée\ \ par\ \ l'air} = \rho_{air} \cdot Débit\ \ volumique_{air} \cdot Cp_{air} \cdot \Delta T$$

Avec :

ρ_{air} La masse volumique de l'air
(On prendra une valeur de 1,161 kg/m^3 à 300 K, cf. LIDE, 1998)

Cp_{air} La capacité thermique de l'air
(On prendra une valeur de 1007 J/kg/K à 300 K, cf. LIDE, 1998)

ΔT La différence de température entre l'entrée et la sortie de l'air du ventilo-convecteur (entre 2 et 3K selon nos mesures)

$Débit\ \ volumique_{air}$ Le débit volumique d'air
(On prendra la valeur du constructeur de 685 m^3/h soit 0,19 m^3/s)

On obtient ainsi, pour une différence de température d'air comprise entre 2 et 3 K une puissance cédée par l'air comprise entre 445 et 667 W pour un ventilo-convecteur (de type HC60). On constate donc que plus la température de la pièce est élevée (donc plus le pincement entre la température de l'air et celle du sorbet est élevée), plus la puissance cédée par l'air est élevée. Les puissances ainsi mesurées sont toutefois nettement en dessous de celles nécessaires à climatiser les pièces et à celle indiquées par le constructeur dans le cadre d'un fonctionnement traditionnel par réchauffement d'eau froide (cf. Partie 3.2.6).

Précédemment, dans la Figure 136, des relevés de températures du sorbet aux différents niveaux de la boucle de distribution ont été effectués (capteurs T1 à T7). Dans la Figure 84 il est également mentionné que deux capteurs de température ont été installés à l'entrée et à la sortie du ventilo-convecteur 4 (capteurs T8 et T9). Les mesures fournies par ces deux capteurs traduisent les observations suivantes :

Les circulateurs des ventilo-convecteurs surchauffent. En effet, au bout de quelques minutes de fonctionnement le corps de ces pompes devient brûlant et les températures T8 et T9 augmentent. Deux raisons semblent pouvoir expliquer ce phénomène :

- Les hydrates provoquent des « bouchons » empêchant une bonne circulation du sorbet et provoquant une surchauffe des pompes. Il est en effet possible que les hydrates s'accumulent dans une zone du circuit du ventilo-convecteur. Deux endroits semblent possibles : au niveau du circulateur lui même ou bien au niveau de l'entrée du ventilo-convecteur. A l'entrée de chaque ventilo-convecteur est en effet placé un distributeur (pour alimenter les 3 circuits parallèles présents dans chaque ventilo-convecteur) qui a une géométrie propice à l'accumulation d'hydrates :

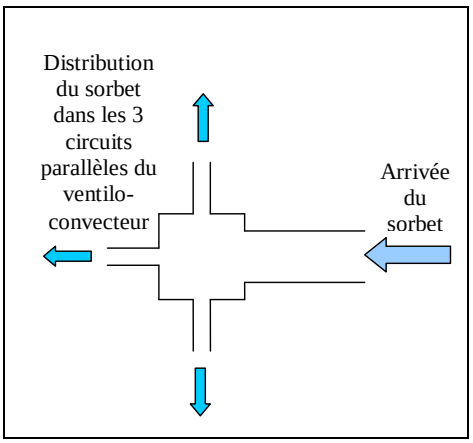


Figure 137 Géométrie schématique du distributeur des ventilo-convecteurs

- Les circulateurs sont mal alimentés en sorbet. Il semblerait en effet que de l'air circule dans ceux-ci (bruits anormaux) ou qu'ils fonctionnent à vide. Ceci peut être du à deux raisons : le débit imposé par la pompe à lobes de distribution n'est pas assez important pour alimenter correctement les 7 ventilo-convecteurs ou bien l'endroit des piquages des circulateurs est mal placé. Le piquage actuel de l'alimentation en sorbet est schématisé dans la Figure 138 :

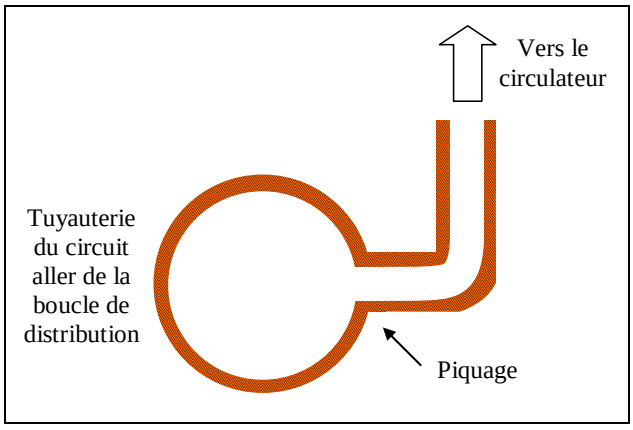


Figure 138 Piquage de l'alimentation en sorbet des ventilo-convecteurs

On voit ici que si le sorbet ne circule pas en « conduite pleine » dans la boucle de distribution, l'alimentation des ventilo-convecteurs peut être mal assurée et provoquer un échauffement de la pompe.

Il semblerait que ce soit la seconde interprétation qui explique la surchauffe. En effet, les circulateurs surchauffent d'avantage lorsqu'ils sont placés plus haut. La mauvaise alimentation des ventilo-convecteurs en sorbet semble donc se confirmer car plus on se place haut sur la boucle, plus on a de chance de « manquer de sorbet » puisque les ventilo-

convecteurs des étages inférieurs en ont déjà prélevé une partie. Le débit de la pompe à lobes de distribution ne semble toutefois pas être trop faible. En effet, lorsqu'on ferme la vanne « V4 », ceci court-circuite le retour de la boucle de distribution, obligeant le sorbet à traverser les ventilo-convecteurs pour rejoindre le chemin retour de la boucle jusqu'à la cuve. Il apparaît très nettement lors de ce type de manipulation, que le sorbet circule bien mieux dans tous les ventilo-convecteurs (y compris au 3ème étage) : la température d'entrée des ventilo-convecteurs devenant presque instantanément plus froide. L'exemple ci-dessous reprend, pour un essai similaire (génération d'environ 170 minutes puis distribution) les relevés des capteurs de température T8 et T9 se trouvant respectivement à l'entrée et à la sortie du ventilo-convecteurs 4 située au 2ème étage :

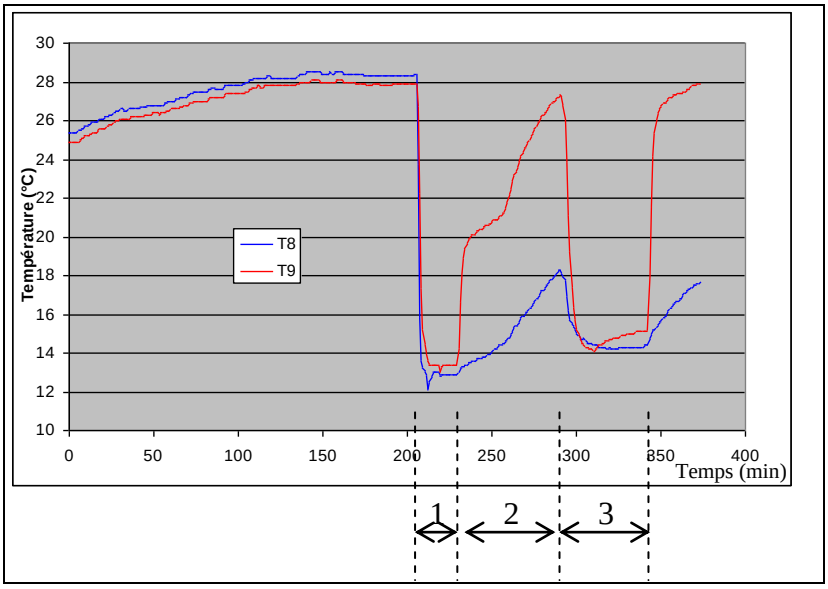


Figure 139 Mesures des températures d'entrée et de sortie du sorbet d'un ventilo-convecteur

Dans cet exemple la boucle de distribution à été déclenchée au bout d'environ 200 minutes. Durant environ 20 minutes (zone « 1 » sur la Figure 139) les températures d'entrée et de sortie du sorbet restent constantes (et en théorie égales à la température de cristallisation d'environ 12,3°C si nos capteurs n'avaient pas les problèmes évoqués précédemment). Après environ 225 minutes la pompe surchauffe et injecte dans le ventilo-convecteur un sorbet entièrement fondu. L'échange de chaleur s'effectue entre l'air de la pièce et la chaleur sensible de réchauffement de la solution dans la zone « 2 ». Au bout de 280 minutes, la vanne V4 est fermée, obligeant le sorbet de la boucle de distribution à retourner à la cuve en traversant les ventilo-convecteurs. Les températures en entrée et en sortie (T8 et T9) chutent alors instantanément. Ceci prouve que bien que du sorbet circule dans la boucle de distribution, celui-ci n'est pas convenablement conduit dans les ventilo-convecteurs. Les circulateurs sont donc soit mal adaptés, soit mal alimentés en sorbet ce qui provoque leur surchauffe et ce qui fait fondre prématurément le sorbet qu'il injecte dans les ventilo-convecteurs.

Enfin, nous avons vu dans la Partie 3.2.7 que chaque ventilo-convecteur était alimenté par des tuyaux de diamètres différents. L'influence de ce paramètre n'a pas put être clairement mis en avant dans les conditions de fonctionnement actuelles.

Nous verrons dans la Partie 4.3.3 quelles sont les modifications qu'il faudra apporter au prototype pour améliorer la lisibilité du fonctionnement de cette boucle et notre diagnostique.

4.1.3.3 Bilan énergétique de la boucle de distribution

Comme nous venons de le voir il n'est pas possible dans la configuration actuelle de dresser un bilan énergétique au niveau de la boucle de distribution. Il peut néanmoins être tenté l'approche suivante :
Il a été vu dans la Partie 4.1.2.2 qu'à l'issue de la phase de génération, une fraction massique en hydrates de TBAB d'environ 13% était obtenue en sortie de générateur. Comme la cuve contient environ 1700 kg de solution de TBAB, cela signifie qu'environ 200 kg d'hydrates y sont présents. Cette quantité d'hydrates est sans doute minorée par le fait qu'une partie des hydrates générés a sédimenté en fond de cuve, en dessous du piquage de retour de la sorbetière.

On peut voir sur la Figure 136 que la totalité de ces hydrates est fondue en environ 60 minutes. Il est ainsi possible d'estimer la puissance dissipée dans la boucle de génération de la manière suivante :

$$P_{cédée\ \ par\ \ le\ \ sorbet} = \frac{Energie\ \ sous\ \ forme\ \ d'hydrates}{Temps\ \ de\ \ fusion\ \ des\ \ hydrates} = \frac{200 \cdot L}{3600}$$

Ce qui représente, une puissance moyenne cédée par le sorbet durant les 60 minutes de fonte d'environ 11 kW.

Comme nous estimons que lors des expériences, les ventilo-convecteurs absorbaient chacun une puissance d'environ 0,5 kW à l'air ambiant, cela représente, pour les 5 ventilo-convecteurs une puissance d'environ 2,5 kW. Ne connaissant pas le débit de sorbet injecté dans les ventilo-convecteurs, il est difficile d'estimer leur rendement. Comme la boucle de distribution n'est pas encore isolée, une partie du sorbet est fondue dans celle-ci. En considérant que le coefficient de transfert thermique pour un tube situé à l'air ambiant est typiquement de 5 W/(m²K), cette boucle étant constituée d'un tube de 40 mm de diamètre et d'une longueur totale d'environ 100 m, avec une différence d'environ 10 K entre le sorbet et l'air ambiant, cela représente une puissance de perte thermique d'environ 630 W.

On constate à travers ces estimations qu'il est encore difficile d'établir un bilan énergétique au niveau de la boucle de distribution. L'énergie absorbée par la quantité d'hydrates générés puis stockés, bien que minorée semble être bien supérieure à celle que nous estimons être cédée par l'air des pièces climatisées et par les pertes de chaleur de la boucle non isolée. Le fait que les pompes d'alimentation des ventilo-convecteurs surchauffent représente sans doute également une part non négligeable des pertes de chaleur, mais le fait est que les outils de diagnostique sont encore insuffisants sur cette boucle. Des pistes pour améliorer sa « lisibilité » sont proposées dans la Partie 4.3.3.

4.2 Notions de coefficients de performance

Le coefficient de performance « COP » d'une installation frigorifique est traditionnellement défini comme étant le rapport de la chaleur fournie au niveau de l'évaporateur sur le travail fourni par le compresseur (MEUNIER, 2007) :

$$COP = \frac{|Chaleur \quad cédée \quad dans \quad l'évaporateur|}{Travail \quad mécanique \quad du \quad compresseur}$$

La société HeatCraft (COMPINGT, 2009), qui commercialise le procédé original de génération de sorbets de glace sur lequel nos travaux sont basés, calcule deux types de COP. Le « COP-frigorifique », qui reprend la formule mentionnée ci-dessus (et qui concerne donc uniquement la boucle primaire), et le « COP-global ».

Le « COP-global » que défini HeatCraft est le rapport de la chaleur cédée dans l'évaporateur (donc dans la sorbetière) sur l'énergie électrique consommée par l'ensemble des composants de l'installation (compresseur, ventilation du condenseur, mais aussi l'agitation du générateur, les pompes…).

Afin d'évaluer ce « COP-global », une station de mesures des consommations électriques (dont il est fait état dans la Partie 3.4.4) a été installée.

Dans l'état actuel de fonctionnement du générateur d'hydrates, il est inutile de procéder à l'évaluation de ce COP-global. En effet, nous avons vu dans la Partie 4.1.2 que l'énergie d'évaporation du fluide primaire est en grande partie et inutilement utilisée à produire des couches d'hydrates adhérents et à les refroidir.
En attendant d'apporter les améliorations nécessaires à un meilleur fonctionnement de la boucle de génération (Partie 4.3.2), est donc simplement présenté ici un graphique représentant l'évolution de la puissance électrique consommée par « l'unité de condensation » (compresseur + ventilation du condenseur) lors d'une phase de génération « classique » (identique à celle exposée dans la Partie 4.1.2.3). Sur la Figure 140 sont en outre mis en parallèle l'évolution de la température du sorbet en entrée/sortie du générateur ainsi que deux puissances. Ces deux puissances concernent la puissance reçue par le R407C dans l'évaporateur et dans le compresseur. Elles ont été tracées grâce aux mesures de débit et d'enthalpie (via les mesures de pression et de température comme vu dans la Partie 4.1.1.2).

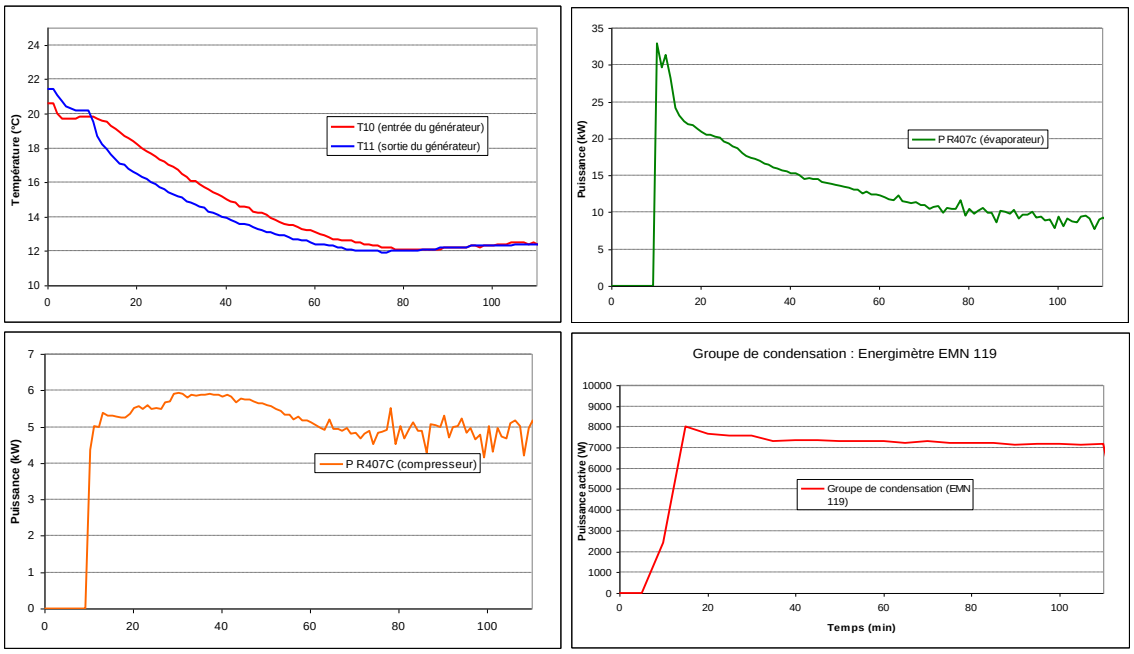


Figure 140 Mesure de l'énergimètre connecté au groupe de condensation comparée aux températures d'entrée et de sortie du sorbet du générateur et à la puissance d'évaporation et de compression du fluide primaire

On constate sur les graphiques de la Figure 140 que, dans la configuration actuelle du fonctionnement de l'installation durant la phase de génération, la puissance électrique consommée par le groupe de condensation (donc majoritairement par le compresseur) reste constante (environ 7,5 kW) malgré la chute de puissance transmise par le fluide primaire au niveau de l'évaporateur. Cette constatation tend également à nous montrer la nécessité d'asservir le fonctionnement de la boucle primaire afin d'en réduire la consommation électrique.

A partir des relevés expérimentaux se trouvant dans la Figure 140, il est possible de tracer l'évolution de différents COP au fil de l'expérience.

La Figure 141 représente un COP définit comme étant le rapport de la puissance transmise au fluide primaire dans l'évaporateur sur la puissance transmise par le compresseur :

$COP = \frac{Puissance \quad évaporateur}{Puissance \quad Compresseur}$ (Les puissances considérées ici sont celles mesurées au niveau des caractéristiques thermiques du fluide primaire R407C).

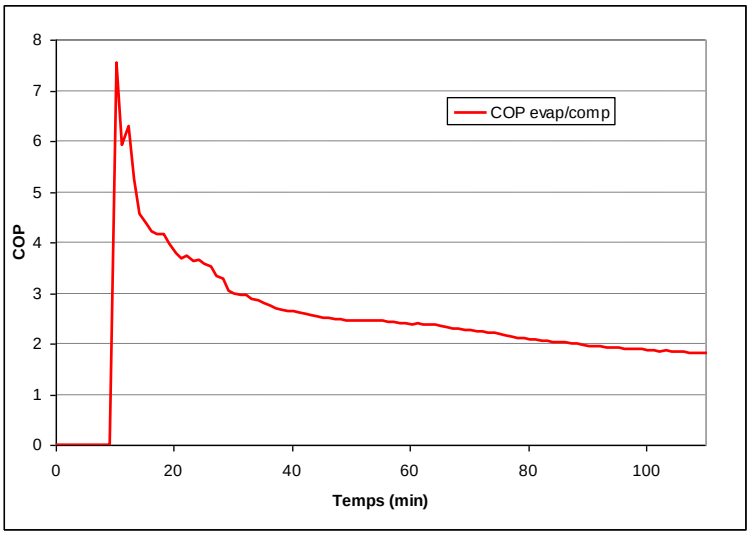


Figure 141 COP Puissance d'évaporation/Puissance de compression

On constate sur la Figure 141 que le COP est décroissant au fil de l'expérience jusqu'à une valeur d'environ 2.

La mesure de la puissance électrique consommée par l'unité de condensation (Figure 140), en faisant l'approximation qu'elle est voisine de celle consommée par le compresseur (en négligeant donc la puissance consommée par le ventilateur du condenseur) peut amener à définir un autre COP tel que :

$COP = \frac{Puissance \quad évaporateur}{Puissance \quad électrique \quad compresseur}$ (La « puissance évaporateur » étant toujours dans ce cas la puissance thermique reçue par le fluide primaire dans l'évaporateur).

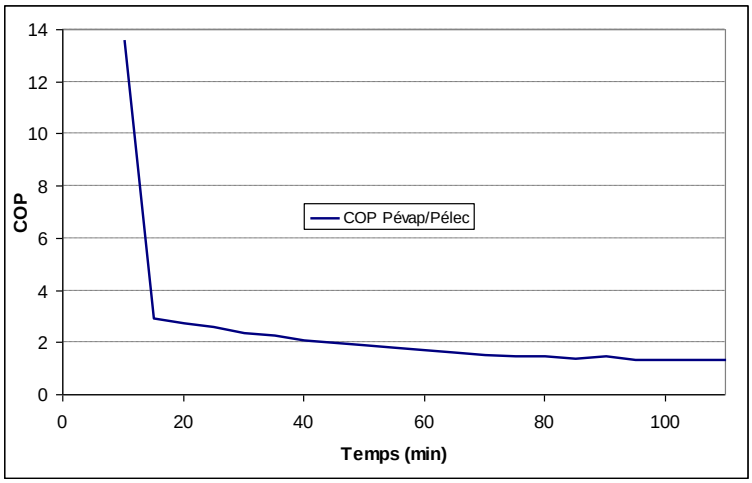


Figure 142 COP Puissance d'évaporation/Puissance électrique compresseur

La Figure 142 met en avant un COP également décroissant, mais tendant vers 1.

La puissance électrique consommée par la pompe de génération (environ 800 W) peut également intervenir dans le calcul de ce COP au niveau du dénominateur. Ceci a pour effet de rendre alors le COP actuel inférieur à 1.

Il est intéressant de noter que le COP peut en outre prendre en compte la puissance réellement transmise au sorbet (difficile à chiffrer actuellement) ou bien l'ensemble de l'installation, c'est-à-dire la puissance frigorifique distribuée par les échangeurs finaux (ventilo-convecteurs) à l'air des pièces. Ces coefficients de performances devront donc tenir également compte des rendements (pertes de chaleur) des différentes boucles (l'énergie d'évaporation du fluide n'est pas intégralement transformée en énergie de cristallisation du sorbet, et l'énergie du sorbet n'est pas intégralement transmise aux pièces à climatiser) mais aussi des consommations électriques des différents composants.

Enfin, le COP pourra aussi être ramené à des critères économiques en réduisant les puissances électriques consommées du rapport des tarifs de l'électricité durant la nuit sur ceux pratiqués durant la journée (la phase de génération étant destinée à se dérouler durant la nuit, ce qui augmente également le rendement de l'évaporateur grâce à une température extérieure plus faible). C'est par ce calcul que l'intérêt du lissage des consommations électriques pourra être mis en avant.

4.3 Améliorations et développements

4.3.1 Nouvelle pompe de génération

Nous avons vu dans la Partie 4.1.2.1 que des essais de génération ont été effectués pour différents débits de solution de TBAB. Dans la pratique, l'installation était initialement équipée, sur la boucle de génération, d'une pompe centrifuge de 0,37 kW (cf. Figure 69). Cette pompe était sous dimensionnée car elle n'était pas en mesure de fournir un débit de plus de 4 m^3/h. Il a en outre été constaté qu'au-delà d'une certaine teneur en hydrate (au bout d'environ 200 min de génération soit une fraction massique en hydrates que nous estimons entre 10 et 15%) le débit de cette pompe chutait pour devenir presque nul. Une nouvelle pompe a donc été installée. Cette pompe est capable de maintenir en circulation le sorbet concentré en hydrates. Il s'agit d'une une pompe volumétrique (de type pompe à lobes) d'une puissance de 3 kW largement dimensionnée et alimentée par un variateur de fréquence (cf. Partie 3.2.4 et Figure 66).

4.3.2 Asservissement de la boucle primaire

Comme déjà vu, la température du fluide primaire dans l'évaporateur est beaucoup trop basse car elle peut descendre en dessous de -20°C du fait des mauvais échanges de chaleur dans la sorbetière. Cela provoque une cristallisation adhérente sur les plaques du générateur et les échanges de chaleur entre l'évaporation du fluide primaire et la cristallisation de la solution de TBAB deviennent très faibles. Ainsi, il est pour l'instant impossible d'évaluer la puissance frigorifique qu'est réellement capable de transmettre le générateur au sorbet. Il faut donc préconiser une solution qui consistera à maintenir une température d'évaporation plus haute (afin de réduire le pincement entre les deux fluides) et des conditions d'évaporation constantes.

Une « vanne à pression constante » (également appelé « KVP » ou « Robinet régulateur de pression d'évaporation », cf. RAPIN, 2006) peut permettre d'imposer une pression minimale dans l'évaporateur. Cette vanne est à placer à la sortie de l'évaporateur. La pression minimale

sera réglée en fonction de la température qu'il est souhaitable d'avoir en sortie d'évaporateur, c'est-à-dire la température de rosée du R407C à la pression de sortie de l'évaporateur (cf. Figure 62). Par exemple, pour avoir une température minimale en sortie d'évaporateur de 0°C, la pression minimale de la vanne sera réglée à 4,6 bar. Ainsi, si la pression dans l'évaporateur baisse (et donc la température aussi), la vanne aura tendance à se fermer. Lorsque la pression dépassera la valeur minimale de la vanne, celle-ci s'ouvrira. A noter que le détendeur thermostatique conserve le contrôle de la surchauffe dans l'évaporateur et qu'il faudra en tenir compte dans le réglage de la pression minimale de la KVP.

La vanne qui sera probablement installée est un modèle de chez Danfoss dont les principales caractéristiques sont résumées dans la Figure 143 et dont la fiche technique se trouve en Annexe 13.

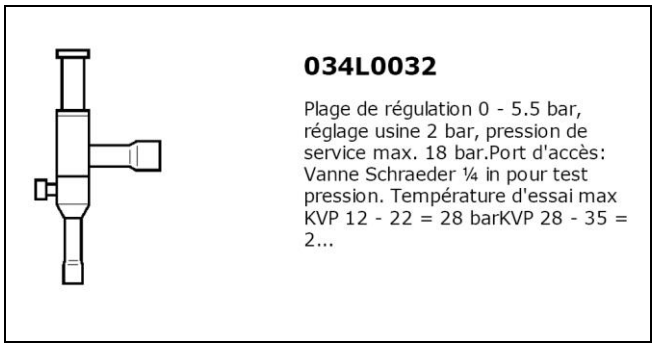


Figure 143 Vanne à pression constante Danfoss

Le fait de placer cette vanne nécessite d'autres modifications. En effet, lorsque la vanne à pression constante sera à son ouverture minimale le compresseur aura tendance à « tirer au vide » la partie « Basse Pression » de la boucle primaire. Il est donc préférable de faire varier le débit du compresseur. En conséquence, l'alimentation en fréquence du compresseur (il s'agit d'un compresseur de type « Scroll », cf. Partie 3.2.3) sera régulée en fonction de sa pression d'aspiration (point 13 sur la Figure 144). La régulation de la pression en sortie d'évaporateur pourrait s'effectuer directement et seulement avec cet asservissement du compresseur, mais la vanne à pression constante représente une solution plus facile à mettre en œuvre car nous ignorons encore quelle sera la puissance échangée au niveau de l'évaporateur.

Afin d'alimenter correctement le répartiteur en entrée de l'évaporateur et d'avoir un fonctionnement optimal du détendeur il est souhaitable d'avoir une différence de pression entre l'entrée et la sortie du détendeur de l'ordre de 8 à 10 bar. Ceci impose d'avoir une pression en entrée de détendeur de l'ordre de 10 à 15 bar. Cette pression sera régulée par le condenseur. Un variateur de tension sera donc installé sur le ventilateur du condenseur (il s'agit d'un moteur monophasé) dont la vitesse sera contrôlée en fonction de la pression du circuit « HP » (Haute Pression) mesurée au point 14 ou 15. La Figure 144 reprend ces modifications ainsi que quelques autres :

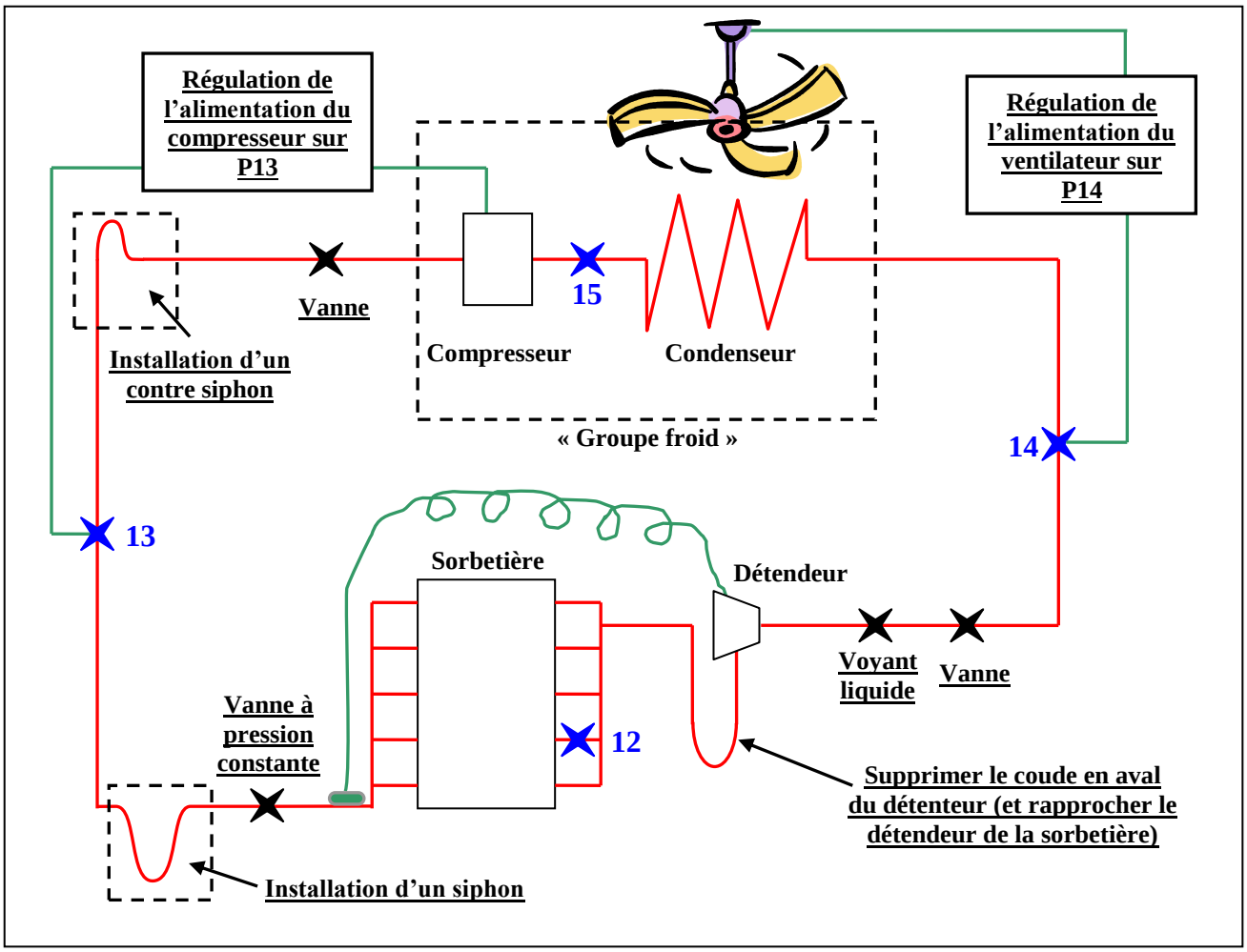


Figure 144 Les modifications prévues sur la boucle primaire

On remarque sur la Figure 144 que la tuyauterie nécessite également quelques modifications :

- Installer un siphon et un contre siphon en sortie d'évaporateur. Ceci permettra un meilleur retour de l'huile vers le compresseur.
- Rapprocher le détendeur du répartiteur et supprimer le coude en aval du détendeur.
- Placer un « voyant liquide » sur la ligne « HP » afin de pouvoir visualiser l'état du R407C (vérification du sous refroidissement du R407C par l'absence de bulles de gaz à l'entrée du détendeur).
- Placer deux vannes d'isolement sur la « HP » : l'une en amont du détendeur et l'autre en entrée du compresseur. Ceci nous permettra de vider les plaques du générateur du fluide frigorigène en cas d'intervention ou d'une étape de « dégivrage » (cf. Partie 3.2.5 sur la « cuve chaude ») à haute température (qui pourrait provoquer une montée en pression du R407C dans le générateur).
- Placer des prises de pression supplémentaires. Le démontage des capteurs actuels nécessite en effet de vider la boucle primaire (voir leur schéma d'installation dans la Partie 3.4.1). En cas de problème, et pour effectuer des mesures de vérification, il serait en effet intéressant de disposer de raccords de charge supplémentaires de type « Schrader » sur la boucle primaire.

Bien que ne permettant pas de minimiser la quantité de fluide primaire utilisé, on voit ici que le surdimensionnement de la boucle primaire (puissance frigorifique constructeur d'environ

30 kW cf. Partie 3.2.3) va toutefois nous permettre, via un asservissement des éléments, de maîtriser le comportement de l'évaporateur (générateur d'hydrates). Ne sachant pas quelle sera la puissance échangée au niveau du générateur, l'alimentation du compresseur surdimensionné pourra ainsi être réduite. En conséquence, il ne faut pas s'attendre à un COP optimal de la boucle primaire. Les résultats que nous donneront les essais suite à ces modifications nous permettront en revanche de dimensionner et de préconiser une boucle primaire plus économique et d'améliorer la capacité de l'installation à produire une plus grande quantité d'hydrates (pour rappel l'optimisation des échanges de chaleur des plaques du générateur a été réalisée, lors de la conception par HeatCraft, avec du R404A). Enfin, le comportement permanent de l'évaporateur permettra d'avoir une meilleure lisibilité des échanges de chaleur au sein du générateur (cf. Partie 4.1.2).

Des essais seront donc nécessaires suite à ces modifications afin de déterminer les meilleurs paramètres (température d'évaporation, puissance transmissible dans le générateur etc.).

4.3.3 Amélioration de la lisibilité de la boucle de distribution

Il a été vu dans la Partie 4.1.3 qu'un diagnostique du fonctionnement de la boucle de distribution est difficile à établir. Le montage du débitmètre « D1 » sur cette boucle s'avèrera indispensable lorsqu'un sorbet plus concentré en hydrates pourra être distribué. Il serait en outre intéressant de placer un débitmètre sur l'un des ventilo-convecteurs afin de pouvoir dresser un bilan des échanges de chaleur entre le sorbet et l'air.
Dans un premier temps, afin de contrôler nos doutes sur la circulation en conduite pleine du sorbet dans la boucle de distribution, il pourrait être intéressant d'installer des sections transparentes en plusieurs points de cette boucle. Cela pourrait être également nécessaire au niveau d'un ou plusieurs ventilo-convecteurs afin de pouvoir observer si leur alimentation en sorbet est correcte. Sans ces indications visuelles, il sera en effet très difficile de pouvoir envisager une amélioration de la distribution du sorbet.

4.3.4 « Réacteur à bulles »

4.3.4.1 Principe de fonctionnement

Une des autres thématiques du laboratoire GENERIC dans lequel se sont déroulées ces recherches concerne la capture du CO_2 par voie hydrates. Il s'agit en effet de former des hydrates de CO_2 dans certaines conditions de pression et de température. Le CO_2 se retrouvant ainsi « prisonnier » dans l'hydrate. Des travaux de recherches antérieurs ont démontré que le fait d'ajouter du TBAB dans le mélange eau + CO_2 permet de réduire significativement la pression de formation d'hydrates qui sont, dans ce cas, des hydrates dit « mixtes » puisque contenant à la fois des molécules de CO_2 et de TBAB (DUC, 2007 & THIAM, 2008).
Conscients des limites de la technologie de génération d'hydrates décrite dans ce manuscrit de thèse et disposant désormais d'un prototype enclin au développement, la conception et la construction d'un nouveau type de générateur d'hydrates a été entreprise.

Le principe du futur générateur également appelé « réacteur à bulles » est schématisé dans la Figure 145 :

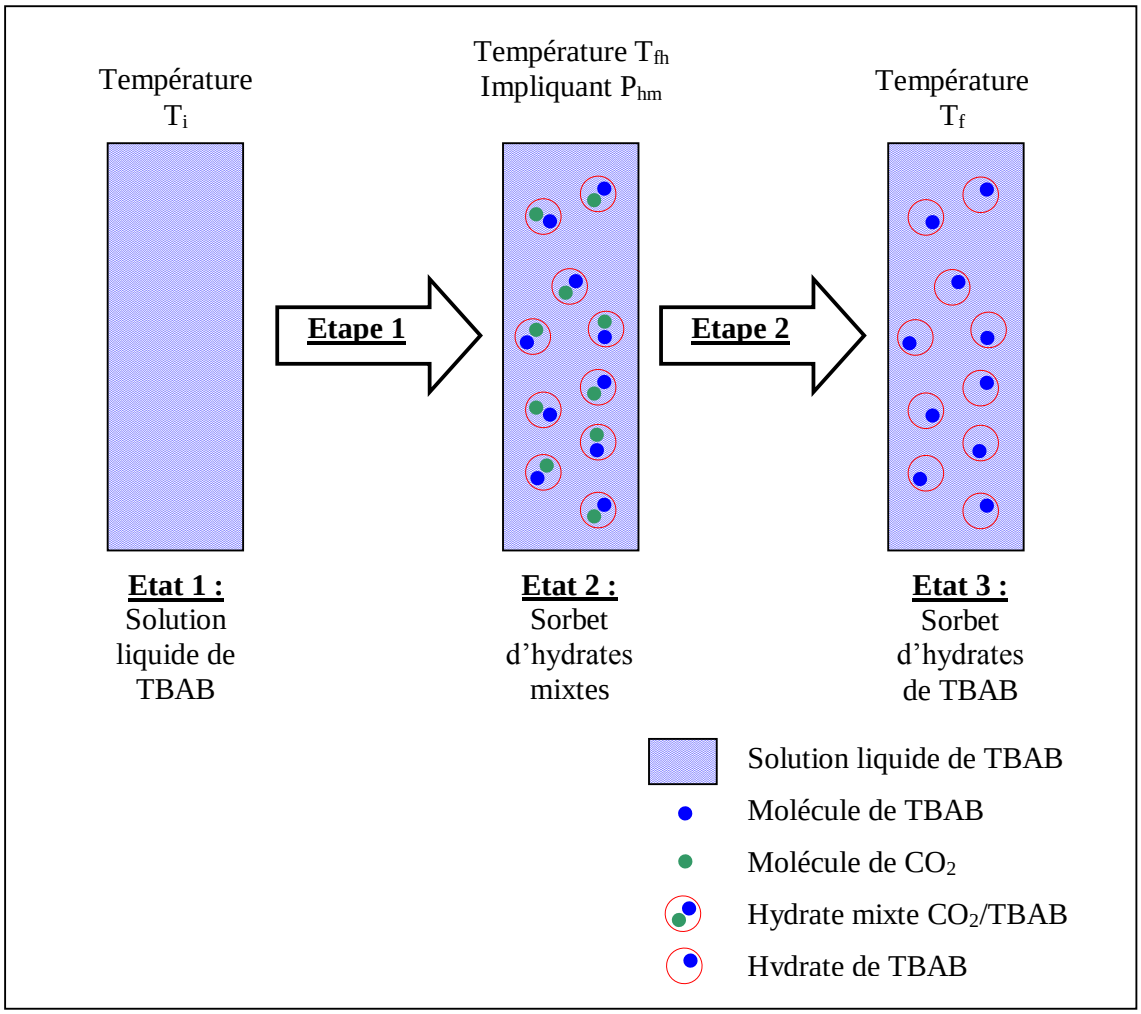


Figure 145 Principe de génération d'hydrates de TBAB par injection de CO_2

Dans cette figure, un réacteur est schématisé dans 3 états successifs à 2 étapes :

- Etat 1 : le réacteur contient une solution aqueuse de TBAB.
  - Etape 1 : dans le réacteur est injecté du CO_2 sous forme gazeuse jusqu'à atteindre la pression de formation des hydrates mixtes de CO_2/TBAB.
- Etat 2 : un sorbet d'hydrates mixtes de CO_2/TBAB est obtenu.
  - Etape 2 : un « dégazage » ou retour à pression atmosphérique libère les molécules de CO_2.
- Etat 3 : le réacteur contient désormais un sorbet d'hydrates de TBAB à pression atmosphérique.

La conception de ce nouveau type de générateur de sorbet d'hydrates de TBAB est l'objet d'une nouvelle thèse de doctorat débutée en octobre 2009. Dans l'état actuel de l'avancement de sa construction au moment de la rédaction de ce manuscrit, il n'est pas possible d'en présenter un schéma de principe plus détaillé.

Des essais ont été effectués dans un réacteur de laboratoire (d'une contenance d'environ 1 litre) afin de vérifier le bon déroulement de l'étape 2 de la Figure 145. Ces essais ont permis de vérifier que suite au « dégazage » du CO_2 des hydrates de TBAB sont bien obtenus. Ils ont également permis de définir les conditions de température et de pression de formation des hydrates mixtes nécessaires au dimensionnement du réacteur.

4.3.4.2 Intérêt énergétique

Nous venons de voir que les conditions de formation de ces hydrates mixtes de CO_2/TBAB ont été définies expérimentalement. La construction et les essais de ce futur générateur vont permettre de valider ce principe à plus grande échelle et d'optimiser son rendement énergétique.
Le prototype actuel permet de réduire la quantité de fluide frigorigène grâce au principe de double boucle associée au stockage et de réduire le coût de l'énergie électrique consommée grâce au fonctionnement nocturne.
Avec ce nouveau type de générateur, ces deux atouts sont toujours conservés. Un autre atout majeur réside dans le fait que ce nouveau générateur est dépourvu de parties mobiles et donc soumises à usure (comme les racleurs). Enfin, l'énergie nécessaire à la formation des hydrates devrait également être considérablement réduite :

Sur la Figure 145 sont précisées les températures du contenu du réacteur dans ses différents états :

T_i La température initiale à laquelle se trouve la solution liquide de TBAB (environ 20°C)
T_{fh} La température à laquelle sont formés les hydrates mixtes. Cette température implique également une pression P_{hm} à laquelle devra être porté le réacteur
T_f La température finale à laquelle on souhaite avoir le sorbet d'hydrates de TBAB

Deux cas vont être considérés :

- Premier cas : $T_i > T_{fh} \approx T_f$

Une première étape va être nécessaire : l'abaissement de la température de la solution de T_i à T_{fh}. L'énergie consacrée à refroidir la solution liquide (a priori fournie par l'évaporation d'un fluide primaire) sera relativement restreinte puisque uniquement destinée à une variation d'enthalpie sensible. Comme T_{fh} sera assez basse, la pression P_{hm} sera également réduite, réduisant la puissance nécessaire au niveau de l'injection du CO_2 (a priori un compresseur).

- Deuxième cas : $T_i = T_{fh} > T_f$

Aucune étape préliminaire de refroidissement n'est requise dans ce cas. En revanche, une température T_{fh} plus importante nécessitera une pression P_{hm} également plus élevée augmentant la puissance nécessaire à l'injection du CO_2. Puisque T_{fh} sera supérieure à T_f, cela nécessitera un refroidissement des hydrates mixtes (qui pourra avoir lieu en même temps que le dégazage) afin de conserver la fraction solide (hydrates de TBAB). Cela nécessitera donc également une boucle primaire de refroidissement mais qui là aussi sera uniquement destinée à fournir un abaissement de température sensible d'une phase (mais d'une phase solide dans ce cas).

On voit donc que des essais vont permettre de déterminer le bon compromis entre ces deux cas afin de minimiser les puissances nécessaires à l'obtention du sorbet d'hydrates de TBAB final :

Premier cas :

$$P_{de\ \ refroidissement\ \ liquide\ \ sensible} + P_{compresseur\ \ CO_2}$$

Avec une puissance consommée au niveau du compresseur minimale.

Deuxième cas :

$$P_{de\ \ refroidissement\ \ solide\ \ sensible} + P_{compresseur\ \ CO_2}$$

Avec une puissance consommée au niveau du compresseur plus importante mais qui peut s'avérer un bon choix si la puissance de refroidissement du solide est inférieure à celle du liquide.

Cette approche énergétique simpliste ne prend pas en compte l'énergie de changement de phase des hydrates mixtes en hydrates de TBAB qui pourra également orienter le mode de fonctionnement du nouveau générateur. Les pertes de chaleur sont également à prendre en considération et pourront nécessiter des puissances supplémentaires de refroidissement. Enfin, la conception de ce générateur a également pris en compte le fait que le fonctionnement devra se dérouler en continu, nécessitant notamment l'évaluation des différents débits (en gaz et en solution), des temps de séjour et la mise en place des éléments technologiques adéquats. Comme dit plus en amont, la présentation complète, l'adaptation au prototype actuel et l'expérimentation de cette technologie feront l'objet d'une autre thèse de doctorat dont l'échéance est prévue fin 2012. Cette nouvelle installation sera greffée sur le prototype actuel. Pour cela, une passerelle a été construite au dessus des éléments actuellement en place. Les nouveaux composants seront installés sur ce nouvel étage (cf. Figure 146).

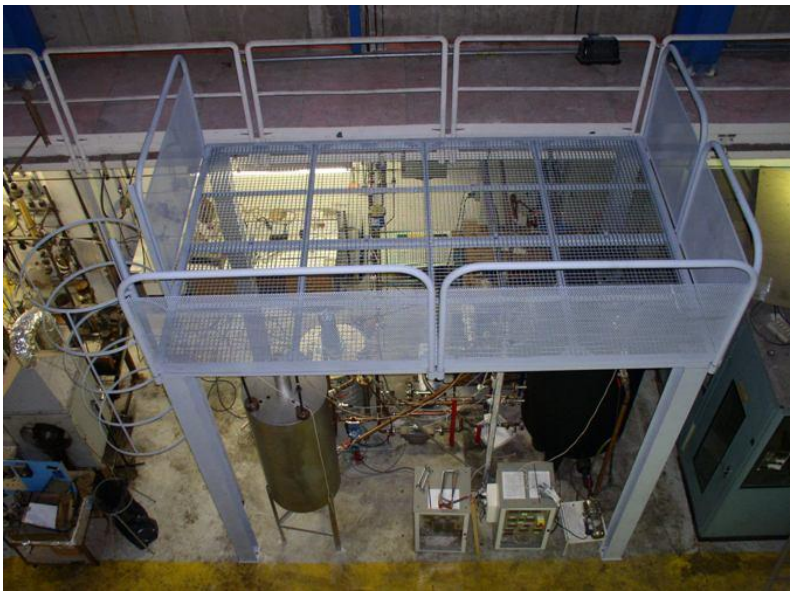


Figure 146 La passerelle sur laquelle prendra place la nouvelle installation « réacteur à bulles »

4.3.5 Observations expérimentales diverses

- Problèmes hivernaux

Une solution de TBAB peut cristalliser à partir de 12,4°C. Selon l'emplacement des éléments contenant cette solution, cela peut poser des problèmes en hiver. Ici, la boucle de génération se trouve dans un hall qui n'est pas chauffé. Il a ainsi été constaté que la solution pouvait cristalliser entièrement dans la tuyauterie et même dans les cuves. Ceci peut être problématique pour les pompes et même les endommager sérieusement. En outre, la

cristallisation provoquant une augmentation de la masse volumique ce n'est pas à ce moment là que la tuyauterie risque d'être endommagée mais plutôt lors de la fonte. Des « gonflements » de la tuyauterie ont été observés à certains endroits (cf. Figure 147) :

Figure 147 Observation de la déformation de la tuyauterie

Il est donc impératif de prévenir une telle installation de ce genre de risque. C'est pourquoi il est recommandé d'installer ce type de climatisation dans des endroits qui ne sont pas susceptibles de descendre en dessous de 12°C en hiver. Une autre solution consiste à vider l'installation de sa solution de TBAB en hiver. Sur le prototype, afin de pouvoir également effectuer des essais durant l'hiver, un système de chauffage mobile a été installé. Pour ce faire, la « salle des machines » (cuve de stockage, cuve chaude, générateur et les pompes) a été recouverte de bâches (Figure 148) sous lesquelles ont été installés deux aérothermes d'une puissance de 3,5 kW chacun (Figure 149, débit d'air de 272 m^3/h).

Figure 148 L' installation « bâchée »

Figure 149 Aérotherme de 3,5 kW

- Mesures supplémentaires dans la cuve de stockage

Il sera vu dans la Partie 5 qui concerne la modélisation des caractéristiques du sorbet dans la cuve de stockage qu'il est nécessaire de confronter les résultats du modèle à des mesures effectuées dans la cuve. Il est donc nécessaire de prévoir des moyens de mesure qui permettront de quantifier certaines grandeurs physiques du sorbet en fonction de sa position dans la cuve. Dans l'état actuel de l'efficacité du prototype ces mesures n'ont pas été effectuées (quantité d'hydrates produite trop faible). Néanmoins deux types de mesures ont été prévus sur le sorbet en fonction de sa localisation verticale: la mesure de la température du sorbet et l'échantillonnage.

Pour la mesure de l'évolution de la température en fonction du temps et de la position dans la cuve, il est envisagé d'installer dans la cuve une « rampe » de sondes de température. Pour une solution de TBAB initialement concentrée à moins d'environ 35% de TBAB, en considérant que le sorbet est à l'équilibre thermodynamique, la température va permettre de déterminer la fraction massique en hydrates présente à la hauteur considérée (grâce à la courbe de saturation des hydrates de TBAB). En revanche, pour des solutions initialement concentrées à plus de 35% de TBAB et plus particulièrement pour des solutions très proches du point de congruence (ce qui est le cas actuellement), la température ne permettra pas de déterminer la fraction massique en hydrates. C'est pourquoi il a également été prévu d'effectuer des échantillonnages aux différentes hauteurs de la cuve.

Pour cela des vannes d'échantillonnage ont été placées sur la cuve (notées p1, p2, p7 et p10 sur la Figure 78). Toutefois ces 4 vannes ne suffiront pas à caractériser précisément la fraction massique en hydrate sur toute la hauteur de la cuve.

Un « échantillonneur pneumatique » à hauteur de prélèvement variable a donc été conçu et réalisé. Il permettra de prélever une petite quantité de sorbet (≈ 20 cl) en différents points de la cuve. Cet échantillonneur est constitué d'un vérin pneumatique simple action qui commande l'ouverture d'une « cartouche de prélèvement ». Cet ensemble (boîtier étanche du vérin + cartouche) est placé en bout d'une tige graduée d'environ 2 mètres de longueur. Cette tige est creuse et contient l'alimentation pneumatique du vérin. Il sera ainsi possible d'immerger plus ou moins profondément la « cartouche » et de remonter un échantillon de sorbet prélevé à la hauteur voulue (cf. Figure 150 et Figure 151).

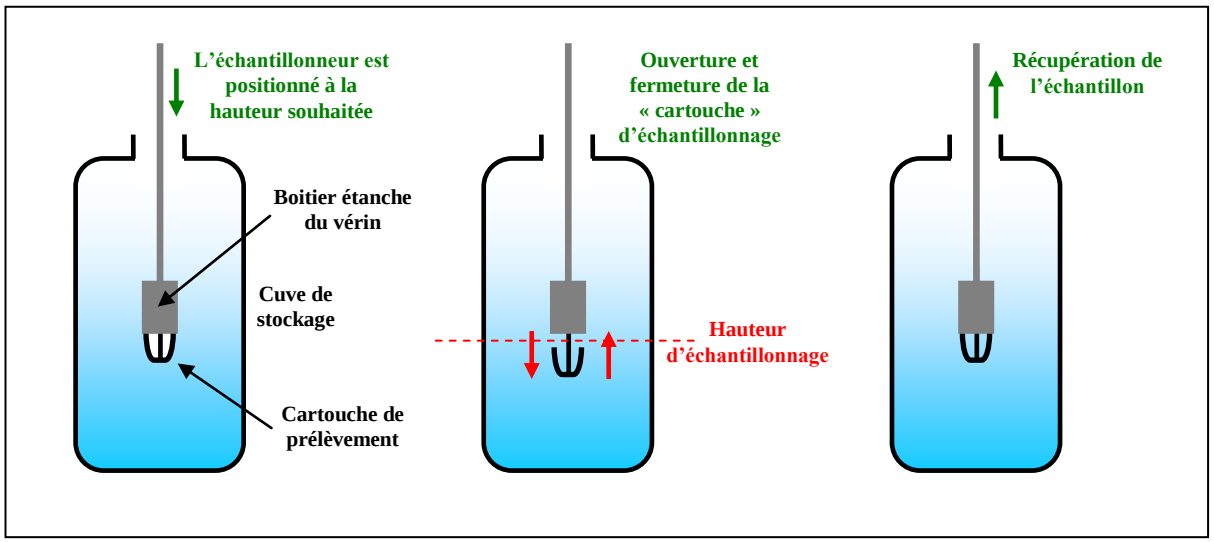


Figure 150 Fonctionnement de l'échantillonneur pneumatique

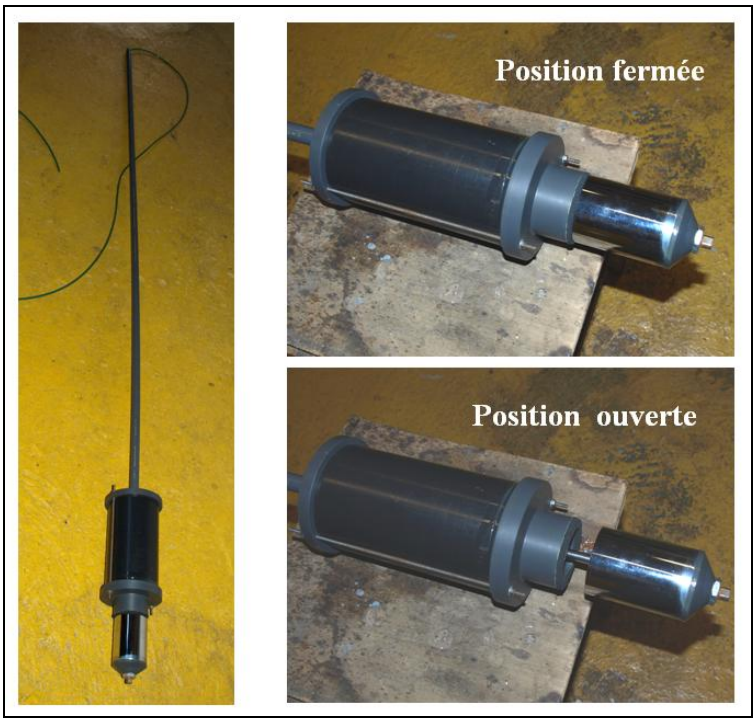


Figure 151 L'échantillonneur pneumatique

La mesure de fraction massique en hydrates de ces échantillons pourra ensuite être effectuée selon une des deux méthodes exposées en Annexe 11 et Annexe 14 (calorimètre et double mesure par indice de réfraction) ou bien en filtrant les particules solides et en procédant à la pesée des deux phases du sorbet.

- Observations sur la solution de TBAB utilisée

Il a également été constaté que la solution de TBAB s'est rapidement « teintée » en orange (Figure 152). Bien qu'aucune interaction chimique n'ait été détectée entre le cuivre et les solutions de TBAB (cf. Partie 1.2.2), il semblerait que des particules de cuivre soient en suspension dans la solution.

Figure 152 La solution de TBAB utilisée dans le prototype

Comme on peut le voir sur le bécher de gauche de la Figure 152, la solution de TBAB est très teintée en orange. Après seulement quelques heures dans un bécher, la solution liquide redevient limpide mettant en évidence qu'il s'agit de particules de cuivre en suspension (bécher de droite sur la Figure 152). Ces particules proviennent sans doute d'un phénomène d'abrasion de l'intérieur des tubes lors de l'écoulement. Bien qu'ayant pris le soin de faire circuler de l'eau à l'intérieur de la tuyauterie avant le remplissage de l'installation par la solution de TBAB, il se peut que cette étape de nettoyage n'est pas été suffisante. Il n'a cependant pas été observé une quelconque influence de la présence de ces particules de cuivre sur les propriétés thermo-physiques de la solution de TBAB (température de fusion, mais aussi sur la capacité thermique ou sur la viscosité, cf. Partie 0). Ce phénomène doit cependant être pris en compte car on observe une présence particulièrement élevée de particules de cuivre au fond de la cuve de stockage (notamment après une longue période de non utilisation de l'appareillage). Il est donc envisagé de mettre en place un système de filtre qui permettra de récupérer ces particules mais aussi de voir si leur présence est due à un mauvais nettoyage initial de la tuyauterie ou si il s'agit d'un phénomène d'abrasion dû à la circulation du fluide. La mise en place d'un filtre au retour de la boucle de douchage est une solution pressentie.

- Mise en évidence de fuites

Une dernière observation pratique concerne les fuites. En effet, une des vannes de l'installation n'était pas étanche (vanne repérée « V5 » sur la Figure 78). Il a ainsi pu être observé qu'en cas de fuite, même mineure (seulement quelques goutes par jour), des traces blanches apparaissaient et pouvaient même s'accumuler sous forme de « stalactites » (cf. Figure 153). Ces traces blanches sont en réalité du TBAB pur restant de l'évaporation de l'eau de la solution de TBAB. Ces dépôts permettent de détecter facilement les fuites.

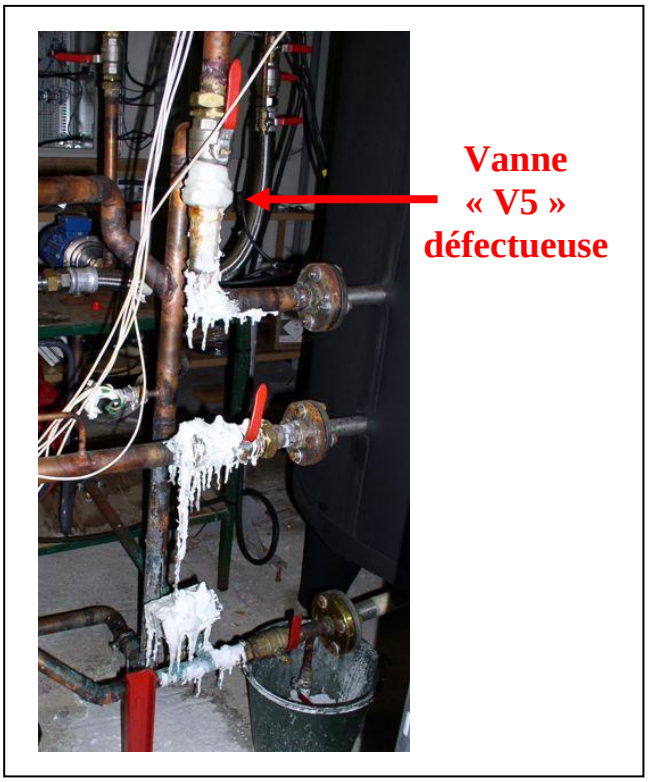


Figure 153 Exemple d'une fuite de solution de TBAB

4.4 Bilan de la phase d'expérimentation

Le fait de construire un prototype de taille réelle destiné à climatiser 4 pièces réparties sur 3 étages était un pari risqué. Beaucoup de temps a été consacré à la construction et à régler des problèmes techniques. Les essais ont toutefois pu être effectués. Ils montrent que l'efficacité du générateur d'hydrates reste encore à démontrer et que la boucle de distribution manque d'outils de diagnostic. Un prototype de taille plus réduite aurait sans doute permis de consacrer moins de temps à la construction et à tester les évolutions qui sont proposées ici plus rapidement (notamment l'asservissement de la boucle primaire). Cependant, de ces travaux découlent des enseignements scientifiques, techniques et pratiques indispensables à tout laboratoire souhaitant effectuer un transfert d'échelle à ses thèmes de recherche. Le banc d'essais désormais en place trouvera toute son utilité à travers les modifications envisagées (dans le but de caractériser définitivement le comportement du générateur) et la greffe d'équipements destinés à l'étude du captage du CO_2 par voie hydrate.

Le temps passé à construire mais aussi à modifier le prototype a mis en avant la nécessité d'un outil de prédiction qui permettrait de tester de nouveaux paramètres technologiques (débits des pompes, puissances échangées), géométriques (volume de la cuve de stockage, hauteurs de piquages des boucles) et physiques (caractéristiques des sorbets) virtuellement et donc de manière plus économique en temps et en moyens. Cet outil fait l'objet de la Partie 5 à travers une modélisation numérique. Le fait que le fonctionnement du prototype ne soit pas encore stable est un handicap à la validation du modèle mais n'empêche pas son élaboration et la simulation de certains cas.

5 Modélisation

En plus d'être un des atouts technologiques de l'installation, la cuve de stockage en est le point central puisqu'elle se situe entre la boucle de génération des hydrates et la boucle de distribution dans les pièces. Les hydrates de TBAB ayant une masse volumique différente de celle de la solution liquide, des gradients de température et de fraction massique en hydrate sont à prévoir dans la cuve comme cela a déjà été observé sur des coulis de glace (BEL, 1996, cf. Figure 154). Ainsi, les arrivées et sorties des boucles devront être placées aux points les plus adaptés. La société HeatCraft, fabricant de la sorbetière, avait déjà collaboré sur un sujet analogue avec Denis Flick du département Modélisation Mathématique, Informatique et Physique de l'école AgroParisTech afin d'effectuer une « simulation numérique d'une cuve de stockage d'un fluide frigoporteur diphasique » (FLICK, 2007). Nous nous sommes donc tournés vers ce laboratoire afin d'établir une collaboration et de bénéficier de son expertise.

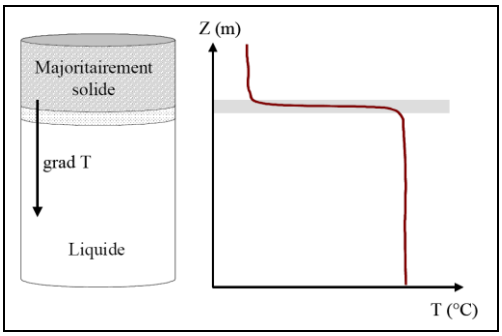


Figure 154 Phénomène de stratification observé dans une cuve de stockage d'un coulis de glace (BEL, 1996)

Le modèle développé précédemment pour les coulis de glace a du être adapté au cas des coulis d'hydrates. La validation de ce modèle a ensuite été effectuée à partir des mesures réalisées sur l'installation réelle. Le but final est de pouvoir simuler de nouvelles solutions technologiques (notamment avec d'autres hauteurs d'aspiration et de refoulement du sorbet dans la cuve) avant de les adopter pour améliorer le fonctionnement de l'installation selon la démarche schématisée dans la Figure 155.

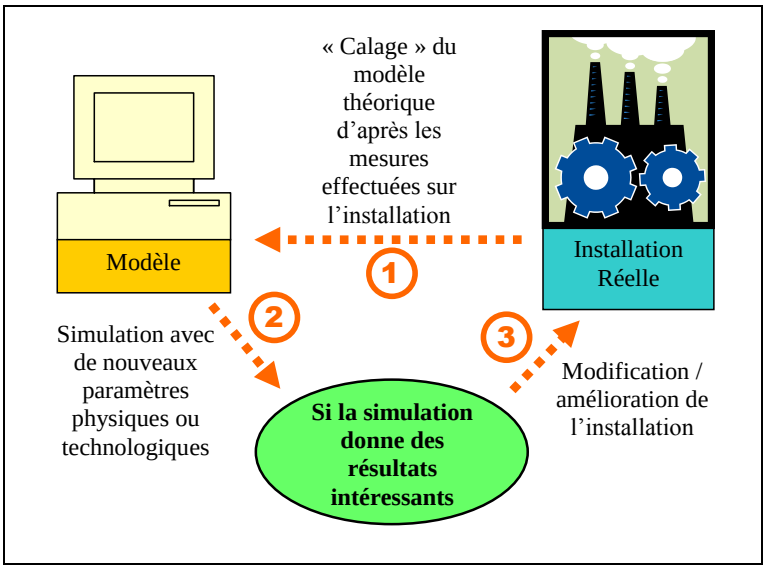


Figure 155 La place du modèle dans notre projet de climatisation

5.1 Le contexte de la modélisation

Ce travail est donc basé sur un code de calcul permettant de prédire les caractéristiques d'un fluide diphasique dans une cuve de stockage en fonction du temps lors des différents modes de fonctionnement d'une installation similaire à la nôtre (seule la géométrie des arrivées et sorties de la cuve diffère). Ce code de calcul est en revanche destiné non pas au domaine de la climatisation mais à celui de la réfrigération. Le sorbet étudié ne concernait donc non pas une solution de TBAB qui cristallise sous forme d'hydrates de TBAB mais une solution eau/éthanol (à 15%) capable de produire un coulis de glace à environ -35°C.
Les variables mises en évidence dans ce modèle sont la fraction volumique de glace, la fraction massique de soluté dans la solution résiduelle, la température et le diamètre des cristaux de glace à chaque hauteur.
Nos travaux ont donc consisté dans un premier temps à adapter le code de calcul existant à la configuration du prototype de climatisation.

Avant de vérifier la compatibilité des hypothèses du modèle existant avec l'installation réelle, les principales différences entre les sorbets utilisés en réfrigération et en climatisation sont ici mises en évidence :

	« modèle réfrigération »	**« modèle climatisation »**
Soluté :	Ethanol (15%)	TBAB (entre 20 et 41%)
Cristaux formés :	Glace (composée à 100% d'eau)	Hydrates de TBAB (composés de 41% de TBAB et de 59% d'eau)

Tableau 42 Comparatif des modèles réfrigération et climatisation

Une différence très nette apparaît entre les deux solutions : dans le cas de la réfrigération, le soluté n'entre pas dans la composition des cristaux : lors de la cristallisation, la solution résiduelle va « s'enrichir » en soluté (Ethanol). Dans le cas de la solution utilisée dans cette étude, la cristallisation va consommer tous les constituants de la solution, y compris le TBAB même si dans la configuration actuelle, comme la solution de TBAB de départ se trouve proche du point de congruence à 41%, la concentration en TBAB va peu varier.
Contrairement à la glace qui va avoir tendance à remonter dans la cuve, les hydrates vont «couler» : les cristaux de glace ont une masse volumique inférieure à celle de la solution dont ils sont issus tandis que les hydrates ont une masse volumique supérieure à celle de la solution de TBAB.

5.2 La transposition du modèle préexistant

Pour un sorbet d'hydrates, la phase solide est constituée d'hydrates comportant une molécule de TBAB et *N* molécules d'eau. La phase liquide est constituée d'eau et de molécules de TBAB. Dans cette phase liquide, on peut également associer de façon abstraite *N* molécules d'eau à chaque molécule de TBAB constituant ce que nous appellerons un « hydrate fondu ». Sera par ailleurs appelée « eau libre » l'eau qui dans la phase liquide n'est pas associée au TBAB dans les « hydrates fondus » (cf. Figure 156 et Figure 157).

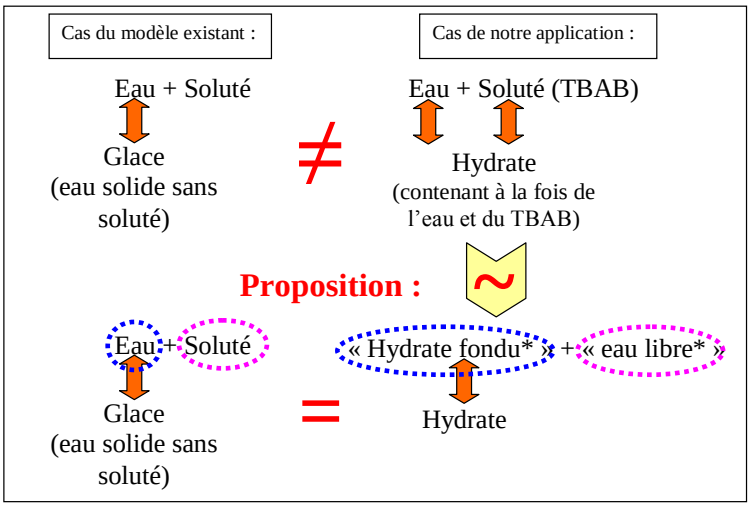


Figure 156 La transposition du modèle-1

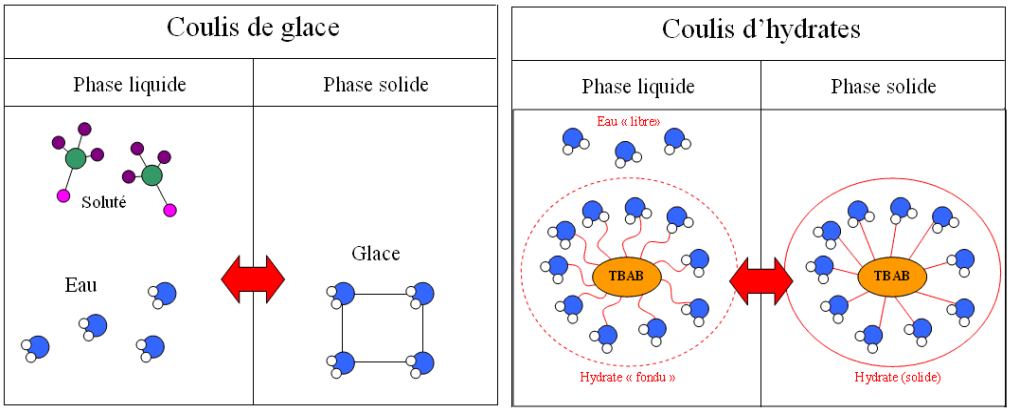


*Figure 157 La transposition du modèle, *notion d'hydrate fondu*

Ainsi, lorsqu'on baisse la température on peut dire que les « hydrates fondus » se solidifient (comme l'eau dans le coulis de glace) et que la solution s'appauvrit en « hydrates fondus » donc s'enrichit en « eau libre » (comme le soluté dans le coulis de glace). On peut donc assimiler le solvant de la solution d'éthanol (l'eau) à « l'hydrate fondu » et le soluté à « l'eau libre » sans pour autant changer le principe de cristallisation de la solution de TBAB.

La courbe du liquidus de la solution d'éthanol qui traduit « l'enrichissement » en soluté lors de la cristallisation peut être représentée selon la courbe 1 de la Figure 158. Pour les solutions de TBAB, le soluté (TBAB) entre dans la composition du solide (hydrate). Ceci a pour conséquence, lors de la cristallisation, d'appauvrir la solution résiduelle en soluté (TBAB) selon la courbe schématique 2 ci dessous. Il faut donc, à partir de la courbe 2 obtenir la courbe 3 :

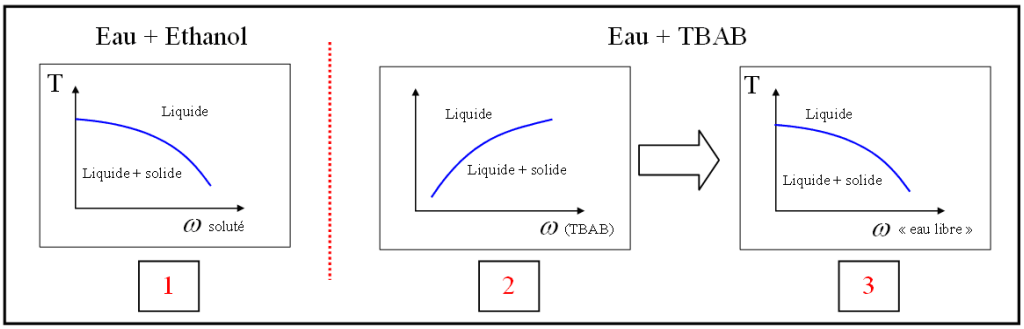


Figure 158 La transposition du modèle-2

Nous disposons pour cela du diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB obtenu expérimentalement suivant :

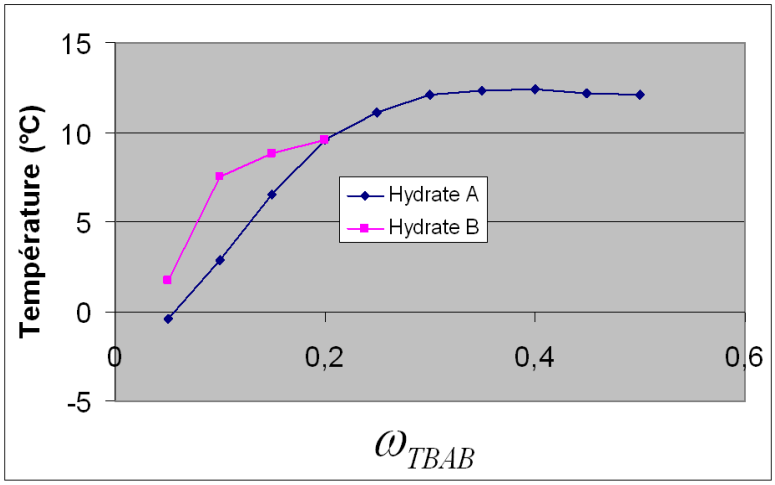


Figure 159 Diagramme expérimental d'équilibre des hydrates de TBAB (DARBOURET, 2005)

Dans cette étude uniquement la formation d'hydrates de type A sera considérée (courbe bleue dans la Figure 159). Cette approche simplificatrice peut notamment être justifiée par le fait que sont considérées des solutions dont les fractions massiques en TBAB sont supérieures à 0,2 (où se forment principalement des hydrates de type A) et que les hydrates de type A ou B diffèrent assez peu en ce qui concerne leur masse volumique et leur chaleur latente de fusion (DARBOURET, 2005).
Dans la phase liquide, la somme des fractions massiques est égale à 1 :

$$\omega_{eau} + \omega_{TBAB} = \omega_{eau\ \ libre} + \omega_{eau\ \ liée} + \omega_{TBAB} = 1$$

Le nombre de moles d'eau liée est égal à *N* fois le nombre de moles de TBAB :

$$\frac{\omega_{eau\ \ liée}}{M_{H_2O}} = N \cdot \frac{\omega_{TBAB}}{M_{TBAB}}$$

D'où :

$$\omega_{eau\ \ libre} = 1 - \omega_{TBAB} \cdot \left(1 + N \cdot {M_{H_2O}}/{M_{TBAB}}\right)$$

Avec, pour l'hydrate de type A :
$N = 26$
$M_{TBAB} = C_{16}H_{36}NBr$: 322,38 g/mol
$M_{H2O} = 18$ g/mol

On obtient donc la courbe suivante :

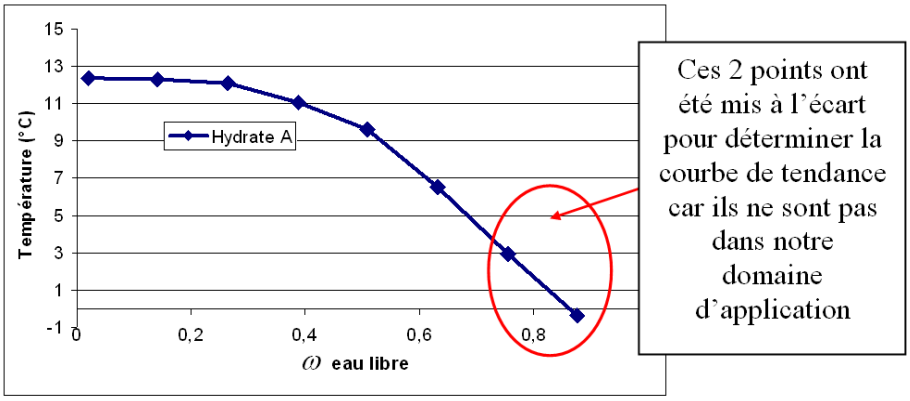


Figure 160 Diagramme d'équilibre transposé des hydrates de TBAB

Le code de calcul préexistant nécessite l'approximation de cette courbe de liquidus par une fonction polynôme de degré 4 de la forme $T_{sat} = a \cdot \omega_{eau\ \ libre}^4 + b \cdot \omega_{eau\ \ libre}^2 + c$. Cette courbe devra également présenter un maximum pour $\omega_{eau\ \ libre} = 0$ de 12,4°C. Avec ces contraintes, et en supprimant les deux points hors du domaine de notre étude (cf. Figure 160), la courbe approchée suivante est obtenue :

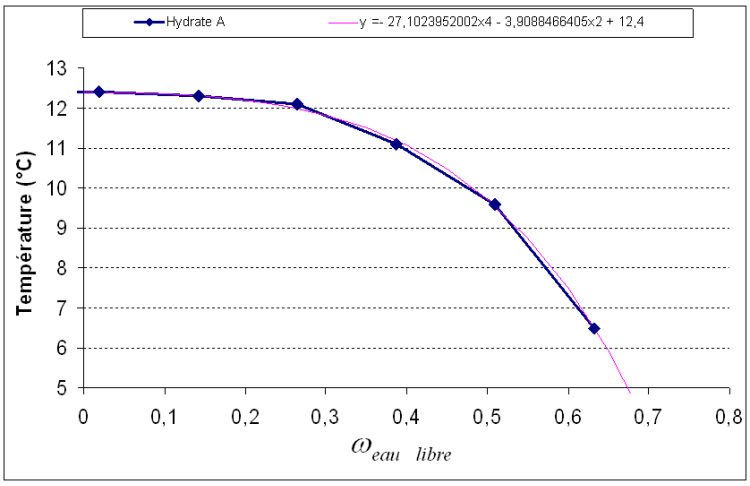


Figure 161 Approximation de la courbe du diagramme d'équilibre des hydrates de TBAB de type A

Cette courbe a pour équation :

$$T_{sat} = -27{,}1023952002 \cdot \omega_{eau\ \ libre}^4 - 3{,}9088466405 \cdot \omega_{eau\ \ libre}^2 + 12{,}4$$

Avec :

T_{sat} : La température en °C

Cette équation interviendra dans le code de calcul (cf. partie 5.5.3).

5.3 Les hypothèses du modèle

5.3.1 Enoncé des hypothèses

Dans le modèle portant sur les coulis de glace les hypothèses simplificatrices énumérées ci-dessous ont été utilisées. Elles sont destinées à rendre possible un travail de modélisation le plus simple possible tout en étant réaliste vis-à-vis du comportement réel de l'installation.

• L'écoulement de la solution et la décantation des hydrates dans la cuve sont verticaux (écoulements pistons). Les effets de l'agitateur peuvent être pris en compte en augmentant la diffusivité dans la cuve (dans notre cas cet agitateur n'a pas été installé. Il aurait pour but d'empêcher la formation « d'agglomérats »). Le coulis est homogène sur une section horizontale donnée. Le code est donc monodimensionnel.

• Les hydrates sont en équilibre local avec la solution avoisinante (pas de surfusion et même température).

• Pour de faibles fractions d'hydrates, la décantation suit la loi de Stokes pour des particules sphériques équivalentes. En revanche, sa vitesse est réduite (par une fonction de pénalisation) quand la fraction d'hydrates est proche d'une valeur nommée par la suite «fraction d'hydrates compacte». On utilise un diamètre équivalent moyen de cristaux. Les effets de la distribution du diamètre (autour de la valeur moyenne) sur la décantation des hydrates (la vitesse de décantation étant plus faible pour de petites particules) sont pris en compte par des coefficients équivalents de diffusion des hydrates. Les hydrates ne s'agglomèrent pas (pour former des « amas », qui décanteraient plus rapidement). Le diamètre équivalent des hydrates générés est supposé connu. La diffusion moléculaire est négligeable devant la diffusion de mélange (agitation éventuelle, mouvements dans la cuve).

• Les hydrates fondent dans la cuve, soit à cause de pertes thermiques latérales, soit parce qu'ils se dirigent vers des zones plus chaudes. Ils fondent également dans la « boucle utilisateur ». Certains reviennent dans la cuve mais avec un diamètre a priori inconnu. Nous supposons qu'ils décantent de la même manière que les hydrates présents à la même hauteur.

• Les variations de volume dues à la fonte des hydrates (ou à leur formation) ne sont pas prises en compte pour le calcul des vitesses (des hydrates et de la solution), et la hauteur totale du coulis au sein de la cuve est supposée constante. Néanmoins, les forces de flottabilité, dépendantes de la différence de masse volumique, sont prises en compte dans la loi de Stokes. La différence de masse volumique entre la solution et les hydrates est supposée connue et constante.

• Les constantes de temps des différentes boucles (« générateur » et « utilisateur ») sont négligées. (En d'autres termes, le volume de coulis dans celles-ci est négligeable devant le volume de la cuve).

• Dans le modèle, seule la chaleur latente de changement d'état est considérée et la fraction d'hydrates est supposée strictement positive à chaque hauteur. (Cela implique qu'il y ait toujours des hydrates en haut de cuve malgré le phénomène de décantation).

- Dans le modèle, seule la formation d'hydrates de type A est prise en compte.

La pertinence de certaines de ces hypothèses va maintenant être discutée.

5.3.2 Vérification de la pertinence de certaines hypothèses

→ « Les hydrates sont en équilibre local avec la solution avoisinante »

Cette hypothèse signifie qu'à tout instant la solution résiduelle du sorbet sera considérée sur la courbe de saturation. Les premiers instants du refroidissement de la cuve ne seront donc pas pris en compte par le modèle. En effet, la solution devrait être à température ambiante avant le démarrage de l'installation (environ 20°C). Elle sera refroidie jusqu'à atteindre la courbe de liquidus et la formation des premiers hydrates. C'est à partir de ce moment là que le modèle pourra fournir une simulation (Figure 162).

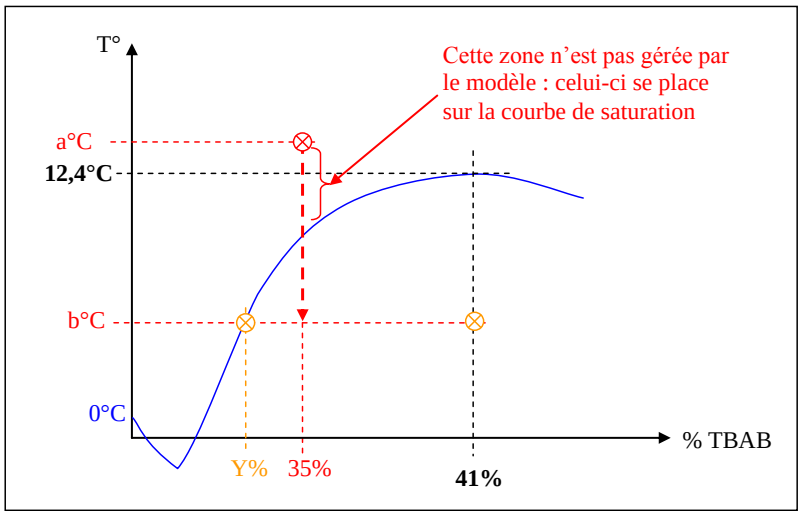


Figure 162 Refroidissement de la solution de TBAB dans le diagramme d'équilibre schématique

→ « La diffusion moléculaire est négligeable devant la diffusion de mélange (agitation éventuelle, mouvements dans la cuve) »

Il s'agit ici d'estimer le temps de diffusion moléculaire du TBAB dans l'eau. En effet, les caractéristiques du sorbet - et plus particulièrement la fraction massique en TBAB - étant fonction de la hauteur dans la cuve, le soluté (TBAB) aura tendance à diffuser verticalement. Le temps de diffusion sur une hauteur Δz est typiquement égal à $\Delta z/D$. La diffusivité de molécules de taille comparable au TBAB est inférieure à 10^{-9} m²/s, il faudrait donc environ 28 heures pour une diffusion sur Δz = 1 cm. Ceci permet de justifier que les effets de la diffusion moléculaire apparaissent comme négligeables devant les autres phénomènes (notamment au regard des vitesses du sorbet dans la cuve induites par les débits des différentes boucles). Nous verrons toutefois par la suite que des diffusions seront prises en compte dans certaines équations du modèle (cf. Partie 5.4). Ces diffusions seront notées « diffusions équivalentes » car bien que la diffusion moléculaire soit négligeable, les effets de l'agitation et des turbulences (dues aux arrivées et sorties de sorbet dans la cuve) apparaitront dans ces «diffusivités équivalentes». Leurs valeurs étant difficiles à évaluer, des expériences et des comparaisons avec l'installation réelle permettront de les ajuster (cf. Partie 5.7.6).

→ « La différence de masse volumique entre la solution et les hydrates est supposée connue et constante »

Applicable pour un coulis de glace, cette hypothèse n'a pas été retenue pour le modèle appliqué aux sorbets d'hydrates. Si la masse volumique des hydrates peut être considérée comme constante quelle que soit la température (pour un type d'hydrate donné), celle de la solution liquide est peu dépendante de la température mais l'est de façon significative de la fraction massique en TBAB. En effet, à une fraction massique de TBAB donnée, la masse volumique est assez peu dépendante de la température entre 24 et 0°C (cf. Tableau 43 et DARBOURET, 2005).

La masse volumique apparaît ainsi comme étant principalement dépendante de la fraction massique en TBAB :

ω_{TBAB} = 0,4 : masse volumique (à la saturation) ≈ 1040 kg/m^3
ω_{TBAB} = 0,2 : masse volumique (à la saturation) ≈ 1021 kg/m^3

La bibliographie donne quant à elle les informations suivantes sur la masse volumique des hydrates de TBAB :
Masse volumique de l'hydrate de type A : 1080 kg/m^3 (hydrate type B : 1070 kg/m3). (DARBOURET, 2005).

Cela implique un $\Delta\rho_{(solide/liquide)}$ compris entre 40 et 59 kg/m^3 pour des solutions de TBAB concentrée de 40 à 20% (pourcentage massique en TBAB). L'hypothèse qui considère que la hauteur totale de coulis dans la cuve reste constante a en revanche été conservée (autrement dit, $\rho_{solution} \approx \rho_{hydrate}$). Mais la valeur de $\Delta\rho_{(solide/liquide)}$ qui est utilisée pour le calcul des vitesses de décantation, ne peut visiblement pas être considérée comme constante comme c'est le cas dans le modèle préexistant. Pour un sorbet, la solution résiduelle liquide suivant la courbe de saturation, l'évolution de la température et celle de la fraction massique en hydrates sont liées. Il a donc été décidé d'ajouter au modèle une équation du type $\Delta\rho = f(\omega_{TBAB})$ (cf. Partie 5.5.3).

→ « Les constantes de temps des différentes boucles (« générateur » et « utilisateur ») sont négligées. (En d'autres termes, le volume de coulis dans celles-ci est négligeable devant le volume de la cuve)»

Le débit de la pompe à lobes de distribution est typiquement de (cf. Partie 4.1.3.1) :

$$Q_{distribution} \approx 3{,}6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}.$$

Le volume de la boucle de circulation (ou « boucle utilisateur ») étant d'environ 110 litres (0,11 m^3) (hors ventilo-convecteurs), on a un temps de circulation d'environ :

$$t_{circulation} \approx \frac{0{,}11}{3{,}6 \cdot 10^{-4}} \rightarrow t_{circulation} \approx 300 \text{ s}$$

Ensuite, la loi de Stokes permet d'estimer le temps de décantation des hydrates dans la cuve :

$$v_{set} = \frac{g \cdot (\rho_{srl} - \rho_h) \cdot d^2}{18\,\eta}$$

Avec :

$40 \leq (\rho_{srl} - \rho_h) \leq 59$ kg/m^3
$0{,}048 \leq \eta \leq 0{,}0123$ Pa.s (cf. Partie 2.2)
$10 \leq d \leq 100$ (en µm) (DARBOURET, 2005-2)

$$\frac{9{,}8 \cdot 40 \cdot (10 \cdot 10^{-6})^2}{18 \cdot 0{,}0123} \leq (v_{set}) \leq \frac{9{,}8 \cdot 59 \cdot (100 \cdot 10^{-6})^2}{18 \cdot 0{,}0048} \rightarrow 1{,}77 \cdot 10^{-7} \leq v_{set} \leq 6{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$$

Pour une hauteur de remplissage de la cuve d'environ 1,7 m, on a le temps de décantation d'un hydrate du haut vers le bas de la cuve suivant :
$7 \quad heures \leq t_{décantation} \leq 2600 \quad heures$
A comparer à la valeur suivante :
$t_{circulation} \approx 300$ s
Comme supposé le temps de décantation est très supérieur au temps de circulation.

Les données suivantes confirment également la validité de l'hypothèse « en d'autres termes, le volume de coulis dans celles-ci est négligeable devant le volume de la cuve » :

Volume total de la solution : 1,7 m^3.
Volume de la boucle de distribution : 110 litres.
Volume de la boucle de refroidissement (cristalliseur compris) : 200 litres.

→ « Dans le modèle, seule la chaleur latente de changement d'état est considérée »

Comme vu dans la Partie 2.1.4, la chaleur latente de changement d'état représente environ 90% de l'énergie contenue dans un sorbet d'hydrates de TBAB. Afin de simplifier le travail de modélisation, ne seront pas prises en considération les variations enthalpiques dues aux chaleurs sensibles des phases liquides et solides. Ainsi, la chaleur latente de changement d'état sera majorée de 10% (cf. Partie 5.5.3).

→ « Dans le modèle, seule la formation d'hydrates de type A est prise en compte »

Il a été mentionné dans la Partie 3.2.8 que l'installation est remplie d'une solution de TBAB qui se trouve à une concentration correspondant au point de congruence (environ 41%). Cette configuration offre l'avantage de pouvoir être facilement « diluée » en ajoutant de l'eau. Nous n'envisageons cependant pas de descendre en dessous d'une température de cristallisation d'environ 9°C, ce qui correspond à une solution concentrée à environ 20% de TBAB.
Pour des concentrations en TBAB supérieures à 20% et pour des températures supérieures à 9°C, peu d'hydrates de type B devraient être formés. Quand bien même ceux-ci seraient formés, leur chaleur latente de changement de phase ainsi que leur masse volumique est assez peu différente de celles des hydrates de type A. Leur formation changerait assez peu de choses d'un point de vue énergétique (cf. Partie 1.2.3).
En revanche, à plus basse température (en dessous de 9°C), la formation d'hydrates de type B engendre une assez importante modification de la courbe de saturation. Cette particularité va limiter le domaine de validité du modèle à une température minimale d'environ 9°C et une fraction massique en TBAB comprise entre 20 et 41%.

En effet, comme nous l'expliquerons dans la Partie 5.5.3, la courbe de saturation renseignée dans le modèle (qui a pour rôle d'établir une relation entre la température du sorbet et la fraction massique en TBAB dans la solution résiduelle) a été directement extrapolée des points expérimentaux de formation des hydrates de type A.

5.4 Les équations de conservation

Dans la cuve de stockage, le fluide peut être caractérisé par trois grandeurs : la fraction massique en hydrates, la fraction massique en soluté (eau libre) dans la solution résiduelle et le nombre de particules d'hydrates par unité de volume. Les bilans sur ces trois grandeurs vont ici être détaillés ainsi que les équations intermédiaires nécessaires à l'évaluation des variables pour chaque maille de la cuve.

Soit *v* la vitesse moyenne du fluide dans la cuve à une hauteur *z*, la conservation du débit volumique peut s'exprimer :

$$(1-\varphi)\cdot v_{srl}+\varphi\cdot v_h = v \text{ avec } \begin{cases} v = \dot{V}_{tot}/S \\ \dot{V}_{tot} = f(\dot{V}_{util}, \dot{V}_{gen}, z) \end{cases}$$

Où v_{srl} est la vitesse de la solution résiduelle liquide dans la cuve, v_h celle des hydrates et $\dot{V}_{tot}$ le débit volumique total à la hauteur z qui résulte des différentes entrées/sorties des boucles générateur et utilisateur. φ représente enfin la fraction volumique en hydrate.

La vitesse de décantation v_{set} (« *set* » pour settling velocity) (dépendant du diamètre moyen *d* des cristaux) est la vitesse relative des hydrates par rapport à la solution : $v_{set} = v_h - v_{srl}$. Elle est donnée par la loi de Stokes :

$$v_{set} = \frac{g(\rho_{srl}-\rho_h)\cdot d^2}{18\,\eta} f\{\varphi-\varphi_{\max}\}$$

Cette loi de Stokes est modifiée par une fonction de pénalisation $f\{\varphi-\varphi_{\max}\}$ représentée dans la Figure 163 et de la forme suivante :

$$f\{\varphi-\varphi_{\max}\} = \frac{1}{2}\cdot\left(1-\tanh\left(\frac{\varphi-\varphi_{\max}}{\Delta\varphi}\right)\right) \text{ Où } \Delta\varphi \text{ est un paramètre de lissage}$$

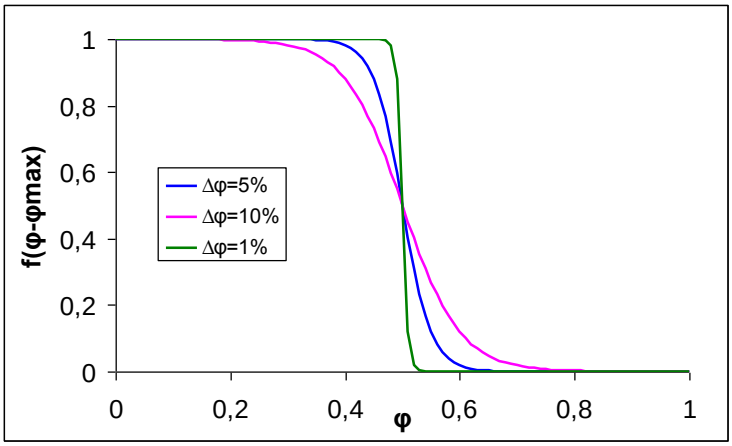


Figure 163 La fonction de pénalisation de la loi de Stokes

Cette fonction aura pour effet de réduire la vitesse de décantation des hydrates dans les zones où la fraction volumique en hydrates s'approche de la « valeur maximale de compactage ». Cette valeur sera prise égale à 0,5 (cela sera discuté dans la Partie 5.5.3). Une valeur de 5% a été affectée au paramètre de lissage $\Delta\varphi$ afin que la vitesse de décantation commence à décroître significativement pour une fraction volumique en hydrate d'environ 0,4 jusqu'à devenir quasiment nulle pour une fraction d'environ 0,6 (cf. Figure 163).

En fonction de la géométrie de l'installation et des débits des boucles, la vitesse des hydrates ne sera pas forcément dirigée vers le bas de la cuve. La vitesse de décantation des hydrates sera elle en revanche toujours négative.

On constate donc que la vitesse des hydrates, qui va intervenir dans les bilans, va pouvoir être déterminée à partir des différents débits, des hauteurs de piquages et de certaines propriétés physiques.

Dans les bilans qui vont suivre des « tranches » de cuve de hauteur Δz comme schématisé dans la Figure 164 vont être considérées :

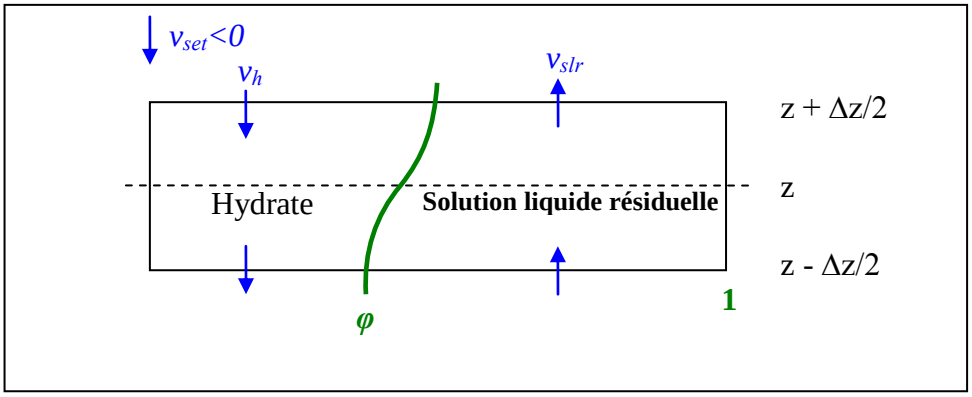


Figure 164 « Tranche » de la cuve de hauteur Δz

5.4.1 Bilan enthalpique

Comme déjà exprimé dans la Partie 5.3.1, seule la chaleur latente de changement d'état est prise en considération dans le modèle. L'enthalpie volumique du sorbet sera donc donnée par $\rho_{h.} \cdot \varphi \cdot -L$.
Ce bilan contient des termes de variation temporelle, de convection (proportionnels à la vitesse des hydrates), de diffusion des hydrates, de conduction et de perte de chaleur par les parois de la cuve :

Bilan d'enthalpie (exprimé en Joule):

(1) $$S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\left\{z, t + \frac{\Delta t}{2}\right\} \cdot \Delta z - S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\left\{z, t - \frac{\Delta t}{2}\right\} \cdot \Delta z$$

Evolution de l'enthalpie entre $t + \frac{\Delta t}{2}$ et $t - \frac{\Delta t}{2}$.

---

(2) $$S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\left\{t, z - \frac{\Delta z}{2}\right\} \cdot v_h\left\{t, z - \frac{\Delta z}{2}\right\} \cdot \Delta t$$

Entrée par le bas du flux d'énergie lié à la convection des hydrates.

(3) $$S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\left\{t, z + \frac{\Delta z}{2}\right\} \cdot v_h\left\{t, z + \frac{\Delta z}{2}\right\} \cdot \Delta t$$

Sortie par le haut du flux d'énergie lié à la convection des hydrates.

---

(4) $$S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot j_{diff.hydr.}\left\{t, z - \frac{\Delta z}{2}\right\} \cdot \Delta t$$

Entrée par le bas du flux d'énergie lié à la diffusion/agitation des hydrates.

Avec $j_{diff.hydr.} = -D_{eq.hydr.} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z}$ $\qquad$ $j_{diff.hydr.}$ en m/s

$D_{eq.hydr.}$ en m²/s

(5) $$S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot j_{diff.hydr.}\left\{t, z + \frac{\Delta z}{2}\right\} \cdot \Delta t$$

Sortie par le haut du flux d'énergie lié à la diffusion/agitation des hydrates.

Remarque : on peut éventuellement considérer une conductivité équivalente plus élevée que la conductivité réelle pour tenir compte de l'agitation ou qui augmente les transferts verticaux de chaleur.

---

(6) $$S \cdot j_q\left\{t, z - \frac{\Delta z}{2}\right\} \cdot \Delta t$$

Entrée par le bas du flux de chaleur par conduction/agitation.

Avec $j_q = -\lambda_{eq.} \cdot \frac{\partial T}{\partial z}$ $\qquad$ j_q en J/(m².s)

$\lambda_{eq.}$ en J/(m.s.K)

(7) $\qquad S \cdot j_q \left\{ t, z + \frac{\Delta z}{2} \right\} \cdot \Delta t$

Sortie par le haut du flux de chaleur par conduction/agitation.

---

(8) $\qquad h_{isolation}: p \cdot \Delta z \cdot (T_{ext} - T) \cdot \Delta t$

Entrée aux parois de la cuve (pertes). Avec p : Périmètre de la cuve.

Bilan :

$(1) = (2) - (3) + (4) - (5) + (6) - (7) + (8)$ $\qquad$ en J

Dans le membre de droite les termes positifs correspondent aux flux d'énergie entrant par le bas et les termes négatifs à ceux sortant par le haut de la tranche de hauteur Δz.

$$\frac{(1) - (2) + (3) - (4) + (5) - (6) + (7) = (8)}{\Delta z \cdot \Delta t} \qquad \text{en J/(m.s)}$$

$$\frac{(1)}{\Delta z \cdot \Delta t} = \frac{S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\left\{ z, t + \frac{\Delta t}{2} \right\} - S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\left\{ z, t - \frac{\Delta t}{2} \right\}}{\Delta t} \underset{\Delta t \to 0}{\to} \frac{\partial}{\partial t} S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\{z,t\}$$

$$\frac{-(2)+(3)}{\Delta z \cdot \Delta t} = \frac{S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\left\{ t, z + \frac{\Delta z}{2} \right\} \cdot v_h \left\{ t, z + \frac{\Delta z}{2} \right\} - S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\left\{ t, z - \frac{\Delta z}{2} \right\} \cdot v_h \left\{ t, z - \frac{\Delta z}{2} \right\}}{\Delta z} \underset{\Delta z \to 0}{\to} \frac{\partial}{\partial z} S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \phi\{z,t\} \cdot v_h\{z,t\}$$

$$\frac{-(4)+(5)}{\Delta z \cdot \Delta t} = \frac{S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot j_{diff.hydr.} \left\{ t, z + \frac{\Delta z}{2} \right\} - S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot j_{diff.hydr.} \left\{ t, z - \frac{\Delta z}{2} \right\}}{\Delta z} \underset{\Delta z \to 0}{\to} \frac{\partial}{\partial z} S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot j_{diff.hydr.}\{z,t\}$$

$$\frac{-(6)+(7)}{\Delta z \cdot \Delta t} = \frac{S \cdot j_q \left\{ t, z + \frac{\Delta z}{2} \right\} \cdot \Delta t - S \cdot j_q \left\{ t, z - \frac{\Delta z}{2} \right\} \cdot \Delta t}{\Delta z} \underset{\Delta z \to 0}{\to} \frac{\partial}{\partial z} S \cdot j_q\{z,t\}$$

$$\frac{(8)}{\Delta z \cdot \Delta t} = h_{isolation} \cdot p \cdot (T_{ext} - T)$$

$$\frac{(1) - (2) + (3) - (4) + (5) - (6) + (7) = (8)}{\Delta z \cdot \Delta t}$$

$$\underset{\Delta t, \Delta z \to 0}{\to} \frac{\partial}{\partial t} S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\{z,t\} + \frac{\partial}{\partial z} S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\{z,t\} \cdot v_h\{z,t\} + \frac{\partial}{\partial z} S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot j_{diff.hydr.}\{z,t\} + \frac{\partial}{\partial z} S \cdot j_q\{z,t\} = h_{isolation} \cdot p \cdot (T_{ext} - T)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\{z,t\} + \frac{\partial}{\partial z} S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\{z,t\} \cdot v_h\{z,t\} + \frac{\partial}{\partial z} S \cdot \rho_h \cdot (L) \cdot D_{eq.hydr.} \cdot \frac{\partial \varphi\{z,t\}}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} S \cdot \lambda_{eq.} \cdot \frac{\partial T\{z,t\}}{\partial z} = h_{isolation} \cdot p \cdot (T_{ext} - T)$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \varphi\{z,t\} + \frac{\partial}{\partial z} \left(S \cdot \rho_h \cdot (-L) \cdot \left(\varphi\{z,t\} \cdot v_h\{z,t\} - D_{eq.hydr.} \cdot \frac{\partial \varphi\{z,t\}}{\partial z} \right) - S \cdot \lambda_{eq.} \cdot \frac{\partial T\{z,t\}}{\partial z} \right) = h_{isolation} \cdot p \cdot (T_{ext} - T)}$$

en J/(m.s).

5.4.2 Bilan du nombre de particules d'hydrates

On considère ici, à une hauteur donnée de la cuve, que toutes les particules (hydrates) se comportent de la même manière. Les hydrates fondent totalement ou sont générés seulement dans les boucles de distribution et de génération. Le nombre de particules d'hydrate par unité de volume est noté *n*.

Ce bilan est effectué entre les instants (t - Δt/2) et (t + Δt/2) dans une tranche de hauteur Δz.

(1) $$\underbrace{\underbrace{n\left\{z,t+\frac{\Delta t}{2}\right\}\cdot\Delta z\cdot S}_{\text{Quantité présente à } t+\frac{\Delta t}{2}}-\underbrace{n\left\{z,t-\frac{\Delta t}{2}\right\}\cdot\Delta z\cdot S}_{\text{Quantité présente à } t-\frac{\Delta t}{2}}}_{\text{Evolution du nombre de cristaux entre } t+\frac{\Delta t}{2} \text{ et } t-\frac{\Delta t}{2} \text{ dans le volume S.}\Delta z}$$

---

(2) $$n\left\{z-\frac{\Delta z}{2},t\right\}\cdot v_h\left\{z-\frac{\Delta z}{2},t\right\}\cdot\Delta t\cdot S$$

Nombre de cristaux entrés par le bas par convection (en $z-\frac{\Delta z}{2}$)

(3) $$n\left\{z+\frac{\Delta z}{2},t\right\}\cdot v_h\left\{z+\frac{\Delta z}{2},t\right\}\cdot\Delta t\cdot S$$

Nombre de cristaux sortis par le haut par convection (en $z+\frac{\Delta z}{2}$)

---

(4) Nombre de cristaux totalement fondus (supposé nul)

---

(5) $$j'_{diff.hydr.}\left\{z-\frac{\Delta z}{2},t\right\}\cdot\Delta t\cdot S$$

Nombre de cristaux entrés par le bas par diffusion/agitation (en $z-\frac{\Delta z}{2}$)

avec : $j'_{diff.hydr.}=-D_{eq.hydr}\cdot\frac{\partial n}{\partial z}$ (eq. de diffusion) $j'_{diff.hydr.}$ en nbr de cristaux/m².s

$D_{eq.hydr.}$ en m²/s

(6) $$j'_{diff.hydr.}\left\{z+\frac{\Delta z}{2},t\right\}\cdot\Delta t\cdot S$$

Nombre de cristaux sortis par le bas par diffusion/agitation (en $z+\frac{\Delta z}{2}$)

Bilan :

$(1) = (2) - (3) - (4) + (5) - (6)$

Dans le membre de droite les termes positifs correspondent aux particules d'hydrate entrant par le bas et les termes négatifs à ceux sortant par le haut de la tranche de hauteur Δz.

Soit :

$(1) - (2) + (3) + (4) - (5) + (6) = 0$ en nombre de cristaux

$\dfrac{(1) - (2) + (3) + (4) - (5) + (6)}{\Delta z \cdot \Delta t \cdot S}$: en nombre de cristaux/(m^3.s)

- $$\frac{(1)}{\Delta z \cdot \Delta t \cdot S} = \frac{n\left\{z, t + \frac{\Delta t}{2}\right\} - n\left\{z, t - \frac{\Delta t}{2}\right\}}{\Delta t} \underset{\Delta t \to 0}{\longrightarrow} \frac{\partial n\{z,t\}}{\partial t}$$

- $$\frac{-(2) + (3)}{\Delta z \cdot \Delta t \cdot S} = \frac{n\left\{z + \frac{\Delta z}{2}, t\right\} \cdot v_h\left\{z + \frac{\Delta z}{2}, t\right\} - n\left\{z - \frac{\Delta z}{2}, t\right\} \cdot v_h\left\{z - \frac{\Delta z}{2}, t\right\}}{\Delta z} \underset{\Delta z \to 0}{\longrightarrow} \frac{\partial\left(n\{z,t\} \cdot v_h\right)}{\partial z}$$

- $$\frac{-(5) + (6)}{\Delta z \cdot \Delta t \cdot S} = \frac{j'_{diff.hydr.}\left\{z + \frac{\Delta z}{2}, t\right\} - j'_{diff.hydr.}\left\{z - \frac{\Delta z}{2}, t\right\}}{\Delta z} \underset{\Delta z \to 0}{\longrightarrow} \frac{\partial j'_{diff.hydr.}\{z,t\}}{\partial z}$$

D'où :

$$\frac{\partial n\{z,t\}}{\partial t} + \frac{\partial\left(n\{z,t\} \cdot v_{hydr.}\right)}{\partial z} - \frac{\partial j'_{diff.hydr.}\{z,t\}}{\partial z} = 0$$

Ou encore :

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}\left(n \cdot v_h - D_{eq.hydr} \cdot \frac{\partial n}{\partial z}\right) = 0}$$ en nombre de cristaux/(m^3.s)

En considérant que les hydrates formés sont sphériques, le diamètre moyen *d* des hydrates va pouvoir être déduit de *n* et de *φ* selon la relation suivante :

$$\boxed{\varphi = n \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6}}$$

5.4.3 Bilan d'eau libre

Ce bilan est l'équivalent du bilan de soluté dans le modèle de coulis de glace. Il porte sur la fraction massique d'eau libre dans la solution liquide résiduelle notée $\omega_{eau\ \ libre}$ (kg d'eau libre/kg de solution). Pour commencer, la masse d'eau libre par volume de mélange va être exprimée :

Pour 1 m^3 de coulis :

→ $(1-\varphi)$ m^3 de solution (résiduelle)
→ $\rho_{slr}\cdot(1-\varphi)$ kg de solution / m^3 de coulis
→ $\boxed{\rho_{slr}\cdot(1-\varphi)\cdot\omega_{eau\ \ libre}}$ kg d'eau libre / m^3 de coulis

Il a été vu dans la Partie 5.3.2 que la masse volumique de la solution résiduelle est dépendante de la fraction massique en TBAB et qu'elle n'est donc en réalité pas constante au cours de la cristallisation. Néanmoins, le modèle considère qu'il n'y a pas de variation de volume du sorbet, Il sera donc considéré que les masses volumiques de la fraction liquide résiduelle, de la fraction solide mais également de la solution liquide de départ (avant cristallisation) sont identiques. Dans le modèle, c'est en réalité la masse volumique de l'hydrate qui a été retenue pour les calculs du bilan d'eau libre.

Bilan d'eau libre (en kg).

(1) $$S\cdot\rho_{srl}\cdot\left(1-\varphi\left\{z,t+\frac{\Delta t}{2}\right\}\right)\cdot\omega_{eau\ \ libre}\left\{z,t+\frac{\Delta t}{2}\right\}\cdot\Delta z-S\cdot\rho_{srl}\cdot\left(1-\varphi\left\{z,t-\frac{\Delta t}{2}\right\}\right)\cdot\omega_{eau\ \ libre}\left\{z,t-\frac{\Delta t}{2}\right\}\cdot\Delta z$$

Evolution de la masse d'eau libre présente entre $t-\frac{\Delta t}{2}$ et $t+\frac{\Delta t}{2}$ dans le volume S.Δz

---

(2) $$S\cdot\rho_{srl}\cdot\left(1-\varphi\left\{t,z-\frac{\Delta z}{2}\right\}\right)\cdot\omega_{eau\ \ libre}\left\{t,z-\frac{\Delta z}{2}\right\}\cdot v_{srl}\cdot\Delta t$$

Masse d'eau libre entrée par le bas du volume S.Δz par convection.

---

(3) $$S\cdot\rho_{srl}\cdot\left(1-\varphi\left\{t,z+\frac{\Delta z}{2}\right\}\right)\cdot\omega_{eau\ \ libre}\left\{t,z+\frac{\Delta z}{2}\right\}\cdot v_{srl}\cdot\Delta t$$

Masse d'eau libre sortie par le haut du volume S.Δz par convection.

---

(4) $$S\cdot\rho_{srl}\cdot\left(1-\varphi\left\{z-\frac{\Delta z}{2},t\right\}\right)\cdot j_{diff\ .soluté}\left\{z-\frac{\Delta z}{2},t\right\}\cdot\Delta t$$

Avec : $j_{diff.soluté}=-D_{eq.soluté}\cdot\frac{\partial\omega_{eau\ \ libre}}{\partial z}$

Masse d'eau libre entrée par le bas du volume S.Δz par diffusion/agitation.

---

(5) $$S \cdot \rho_{srl} \cdot \left(1-\varphi\left\{z+\frac{\Delta z}{2},t\right\}\right) \cdot j_{diff\ .soluté}\left\{z+\frac{\Delta z}{2},t\right\} \cdot \Delta t$$

Masse d'eau libre sortie par le haut du volume S.Δz par diffusion/agitation.

Bilan :

$$(1) = (2) - (3) + (4) - (5)$$

Dans le membre de droite les termes positifs correspondent à la masse d'eau libre entrant par le bas et les termes négatifs à celle sortant par le haut de la tranche de hauteur Δz.

Soit :
$(1) - (2) + (3) - (4) + (5) = 0$ en kg de soluté

$\dfrac{(1)-(2)+(3)-(4)+(5)}{\Delta z \cdot \Delta t}$: en kg de soluté / (m.s)

$$\frac{(1)}{\Delta z \cdot \Delta t} = \frac{S \cdot \rho_{srl} \cdot \left(1-\varphi\left\{z,t+\frac{\Delta t}{2}\right\}\right) \cdot \omega_{eau\ \ libre}\left\{z,t+\frac{\Delta t}{2}\right\} - S \cdot \rho_{srl} \cdot \left(1-\varphi\left\{z,t-\frac{\Delta t}{2}\right\}\right) \cdot \omega_{eau\ \ libre}\left\{z,t-\frac{\Delta t}{2}\right\}}{\Delta t} \underset{\Delta t \to 0}{\rightarrow} \frac{\partial\left[S \cdot \rho_{srl} \cdot (1-\varphi\{z,t\}) \cdot \omega_{eau\ \ libre}\{z,t\}\right]}{\partial t}$$

$$\frac{-(2)+(3)}{\Delta z \cdot \Delta t} = \frac{S \cdot \rho_{srl} \cdot \left(1-\varphi\left\{t,z+\frac{\Delta z}{2}\right\}\right) \cdot \omega_{eau\ \ libre}\left\{t,z+\frac{\Delta z}{2}\right\} \cdot v_{srl} - S \cdot \rho_{srl} \cdot \left(1-\varphi\left\{t,z-\frac{\Delta z}{2}\right\}\right) \cdot \omega_{eau\ \ libre}\left\{t,z-\frac{\Delta z}{2}\right\} \cdot v_{srl}}{\Delta z} \underset{\Delta z \to 0}{\rightarrow} \frac{\partial\left[S \cdot \rho_{srl} \cdot (1-\varphi\{z,t\}) \cdot \omega_{eau\ \ libre}\{z,t\} \cdot v_{srl}\right]}{\partial z}$$

$$\frac{-(5)+(6)}{\Delta z \cdot \Delta t} = \frac{S \cdot \rho_{srl} \cdot \left(1-\varphi\left\{z+\frac{\Delta z}{2},t\right\}\right) \cdot j_{diff\ .soluté}\left\{z+\frac{\Delta z}{2},t\right\} - S \cdot \rho_{srl} \cdot \left(1-\varphi\left\{z-\frac{\Delta z}{2},t\right\}\right) \cdot j_{diff\ .soluté}\left\{z-\frac{\Delta z}{2},t\right\}}{\Delta z} \underset{\Delta z \to 0}{\rightarrow} \frac{\partial\left[S \cdot \rho_{solution} \cdot (1-\varphi\{z,t\}) \cdot j_{diff\ .soluté}\{z,t\}\right]}{\partial z}$$

D'où :

$$\frac{\partial\left[S \cdot \rho_{srl} \cdot (1-\varphi\{z,t\}) \cdot \omega_{eau\ \ libre}\{z,t\}\right]}{\partial t} + \frac{\partial\left[S \cdot \rho_{srl} \cdot (1-\varphi\{z,t\}) \cdot \omega_{eau\ \ libre}\{z,t\} \cdot v_{srl}\right]}{\partial z} + \frac{\partial\left[S \cdot \rho_{srl} \cdot (1-\varphi\{z,t\}) \cdot j_{diff.soluté}\{z,t\}\right]}{\partial z} = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial\left[S \cdot \rho_{srl} \cdot (1-\varphi) \cdot \omega_{eau\ \ libre}\right]}{\partial t} + \frac{\partial\left[S \cdot \rho_{srl} \cdot (1-\varphi) \cdot \omega_{eau\ \ libre} \cdot v_{srl}\right]}{\partial z} + \frac{\partial\left[S \cdot \rho_{srl} \cdot (1-\varphi) \cdot j_{diff.soluté}\right]}{\partial z} = 0$$

$$\boxed{\frac{\partial\left[S \cdot \rho_{srl} \cdot (1-\varphi) \cdot \omega_{eau\ \ libre}\right]}{\partial t} + \frac{\partial\left[S \cdot \rho_{srl} \cdot (1-\varphi) \cdot \omega_{eau\ \ libre} \cdot v_{srl}\right]}{\partial z} - \frac{\partial\left[S \cdot \rho_{srl} \cdot (1-\varphi) \cdot \left(D_{eq.soluté} \cdot \frac{\partial \omega_{eau\ \ libre}}{\partial z}\right)\right]}{\partial z} = 0}$$

En kg d'eau libre / (m.s)

Cette équation est très similaire aux bilans précédents, on retrouve également des termes de convection, de diffusion et de variation temporelle.

5.5 Les valeurs à entrer dans le modèle

Deux types de paramètres vont être à renseigner dans le modèle : les paramètres propres à l'installation (géométriques ou technologiques) et les paramètres physiques du sorbet.

5.5.1 Les paramètres géométriques

Les paramètres géométriques sont les hauteurs d'aspirations et de refoulements des différentes boucles dans la cuve. Dix arrivées ou sorties sont présentes sur la cuve. Rappelons ici que l'un des buts de cette modélisation est d'optimiser le placement des différents piquages de l'installation.
La cuve présente une particularité : elle est de section constante et circulaire mais le fond n'est pas plat mais conique. Afin de ne pas alourdir le modèle de cette considération, une cuve « équivalente » a été considérée selon la figure suivante :

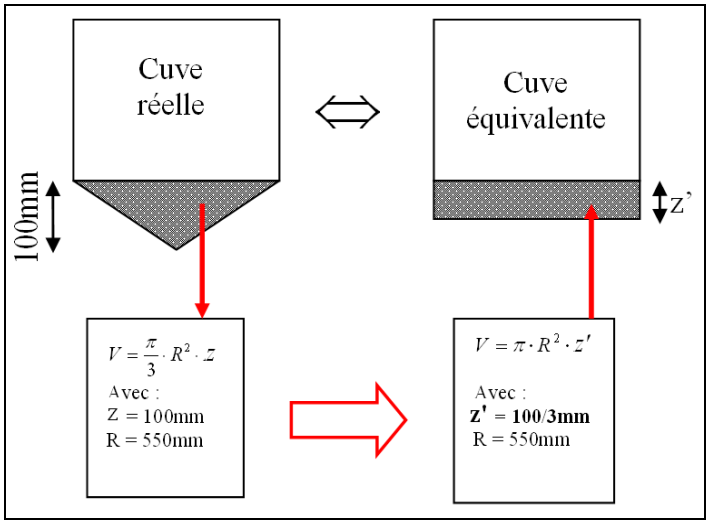


Figure 165 Hauteur équivalente du fond de cuve

A partir de la hauteur équivalente *z'* calculée et des cotes de la cuve (Figure 166), les hauteurs d'arrivées et sorties de la cuve peuvent s'exprimer :

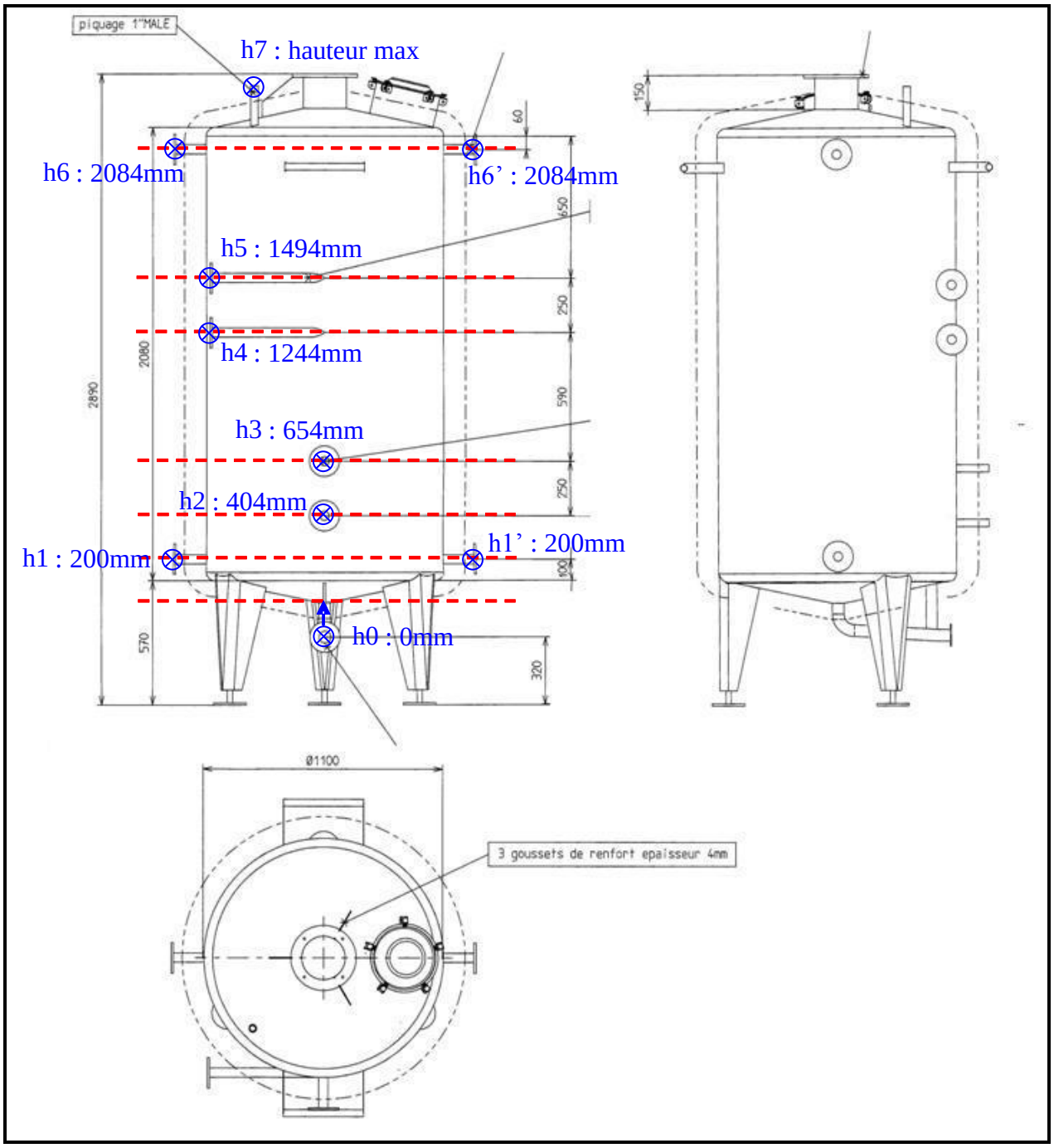


Figure 166 Hauteurs équivalentes de la cuve

h0 = 0 ; h1 = 0,133 ; h2 = 0,337 ; h3 = 0,587 ; h4 = 1,177 ; h5 = 1,427 ; h6 = 2,017 (en m). L'Annexe 15-1 reprend les lignes de code Matlab qui concernent ces hauteurs de piquage.

Comme vu dans la Partie 5.4, la vitesse du sorbet va dépendre des débits entrant ou sortant dans chaque piquage de la cuve. Dans la configuration géométrique actuelle, les vitesses seront donc différentes entre chaque piquage. La Figure 167 reprend schématiquement les hauteurs de piquage et le sens des débits afin de déterminer les vitesses à renseigner dans le modèle :

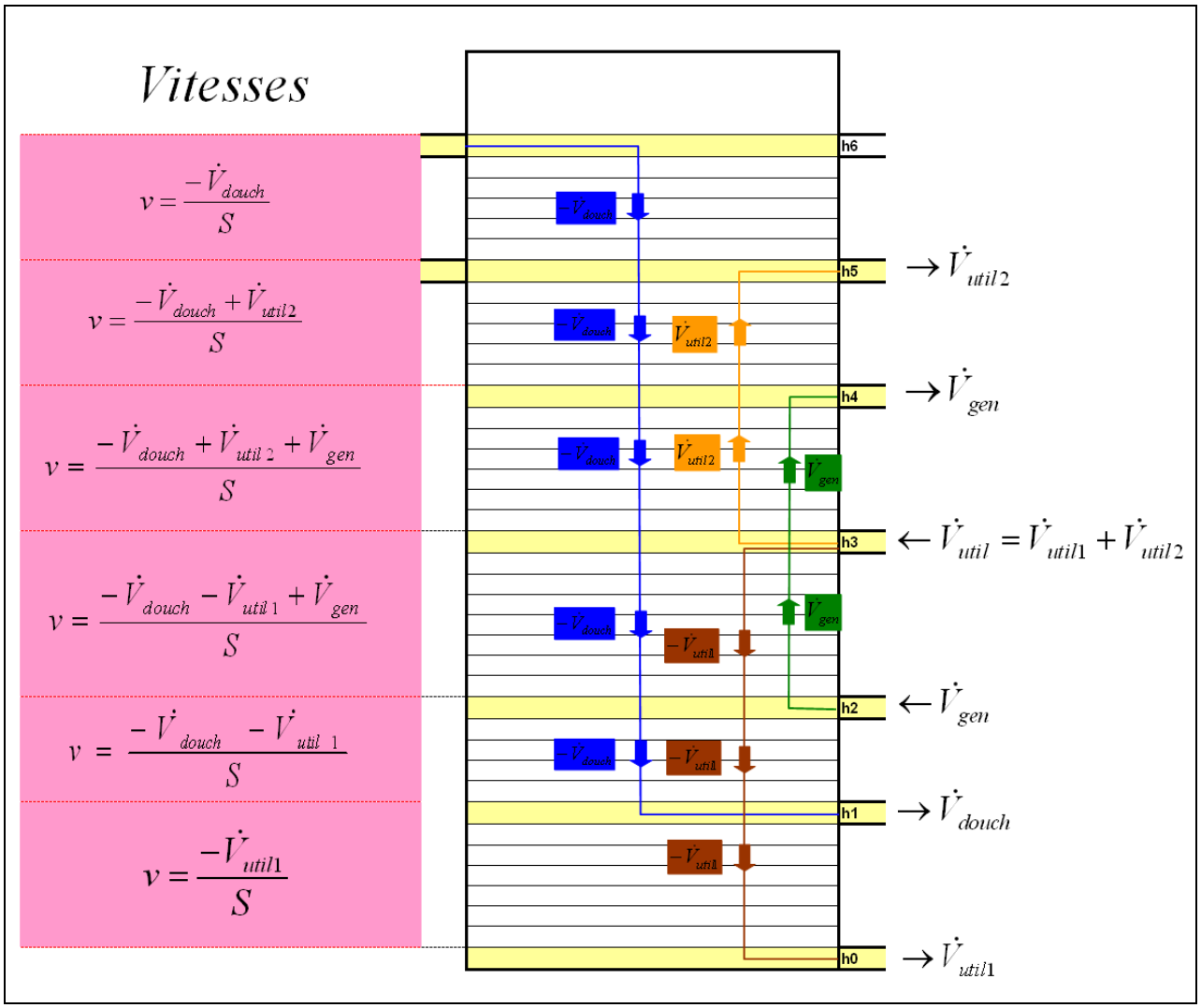


Figure 167 Vitesses du sorbet dans la cuve

Ainsi, dans le modèle, la vitesse du sorbet est définie en fonction de la hauteur dans la cuve (cf. Annexe 15-2) et des débits des différentes boucles (cf. Partie 5.5.2).

5.5.2 Les paramètres technologiques

Sont entendus ici par « paramètres technologiques » les valeurs des débits et des puissances des différentes boucles. La plupart de ces paramètres entrés dans le code de calcul sont dans l'extrait du programme Matlab se trouvant en Annexe 15-3.

Le coefficient de transfert correspondant à l'isolation de la cuve en inox est noté h_{iso}. Celle-ci a été recouverte d'isolant « Kaiflex ST » d'épaisseur 19 mm dont la conductivité thermique est de 0,035 W/m/K. h_{iso} vaut donc 0,035/(0,019)= 1,84 W/m²/K (la résistance thermique de la paroi de la cuve en acier oxydable est considérée comme négligeable).

Le débit de la pompe qui alimente la sorbetière est nommé $\dot{V}_{gen}$ dans la Figure 167. Les valeurs renseignées dans le modèle correspondent à celles imposées à la pompe dans la pratique et qui sont mesurées avec un débitmètre.

d_{gen} indique le diamètre moyen des cristaux générés. La valeur de 100 µm provient des résultats de M. Darbouret (DARBOURET, 2005, Figure 168). L'influence de ce paramètre sera simulée dans la Partie 5.7.7.

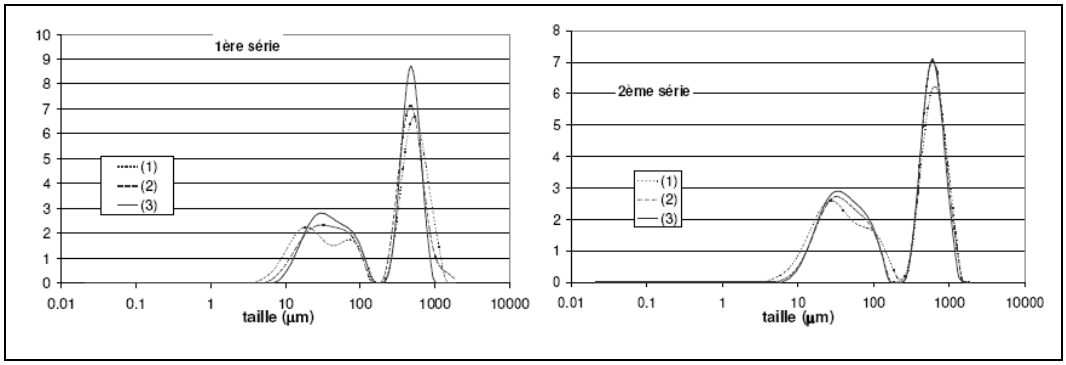


Figure 168 Granulogrammes des hydrates de TBAB (DARBOURET, 2005)

$\dot{V}_{util\,1}$ et $\dot{V}_{util\,2}$ indiquent les débits dans la boucle de distribution respectivement au niveau de la pompe centrifuge et du piquage inférieur de la cuve :

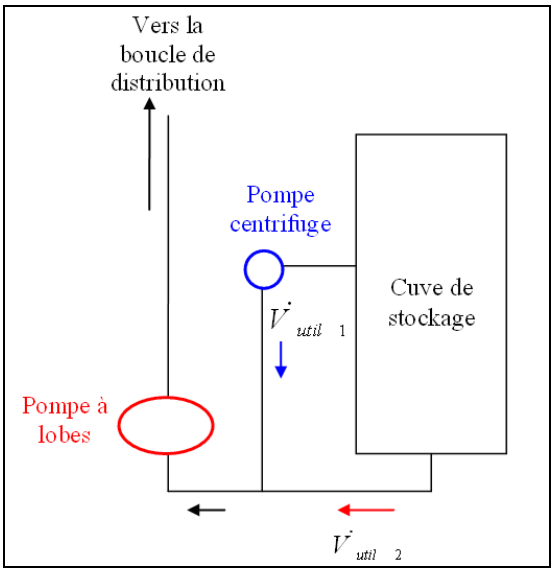


Figure 169 Configuration des pompes de distribution

Dans la pratique, la pompe à lobes impose le débit dans la boucle de distribution. La pompe centrifuge, également appelée « pompe de dilution » sert, en ajustant son débit, à injecter plus ou moins de liquide dans la boucle de distribution en amont de la pompe à lobes (la pompe centrifuge étant piquée vers le haut de la cuve donc dans une zone a priori moins concentrée en hydrates, cf. Figure 169). Ceci doit nous sensibiliser au fait que $\dot{V}_{util\,2}$ n'est pas le débit propre de la pompe à lobes. Aucun débitmètre n'est prévu afin de mesurer $\dot{V}_{util\,1}$ et $\dot{V}_{util\,2}$. Une section est cependant prévue sur la boucle de distribution afin de mesurer la somme des deux débits ($\dot{V}_{util}$). Cependant, le débitmètre n'a pas été installé et des valeurs de débits approximatives sont pour l'instant considérées dans le modèle.
En effet, l'installation était précédemment équipée d'une pompe centrifuge identique au niveau du cristalliseur. A 30 hz (fréquence d'alimentation de la pompe), un débit d'environ 3

m^3/h avait été mesuré. Il semble donc raisonnable de considérer ce débit pour la valeur de $\dot{V}_{util\,1}$ (3 m^3/h = 0,000833 m^3/s dans le modèle).

Concernant le débit imposé par la pompe à lobes dans la boucle de distribution, nous l'avons estimé en mesurant le temps que met le sorbet à parcourir la boucle de distribution (cf. Partie 4.1.3). Ces résultats donnent une valeur d'environ 4 m^3/h. Il a donc pour l'instant été choisi de renseigner dans le modèle un débit total de 4 m^3/h avec $\dot{V}_{util\,1}$ et $\dot{V}_{util\,2}$ valant respectivement 3 et 1 m^3/h.

La puissance que l'on souhaite dissiper dans la boucle de distribution est appelée $P_{util\ max}$. En effet, si il n'y a pas assez d'hydrates, la puissance réellement dissipée dan la boucle utilisateur P_{util} sera limitée par $L \cdot \varphi_{sortie\ \ cuve} \cdot \dot{V}_{util}$.

$P_{util\ max}$ est la somme des puissances dissipées dans les 7 ventilo-convecteurs (plus les pertes thermiques dans la boucle de distribution). La fiche technique des ventilo-convecteurs nous renseigne sur leur puissance frigorifique (en utilisant de l'eau comme fluide cf. Partie 3.2.6) : 3,85 kW chacun. Dans la pratique, quelques mesures ont été effectuées sur ces ventilo-convecteurs. La température d'entrée et de sortie du sorbet (sur le ventilo-convecteur instrumenté) a pu être mesurée mais pas son débit ni les fractions massiques en hydrates d'entrée et de sortie. La puissance transmise à la pièce a revanche pu être estimée en mesurant le débit d'air et sa différence de température entre l'entrée (dessous) et la sortie (dessus) du ventilo-convecteur. Les résultats de ces mesures donnent une puissance d'environ 0,5 kW par ventilo-convecteur (cf. Partie 4.1.3). Cependant, lorsque 5 des 7 ventilo-convecteurs sont utilisés, nous avons estimé qu'une puissance d'environ 10 kW était dissipée dans la boucle de distribution (cf. Partie 4.1.3.3).

La fraction massique minimale en hydrate de retour dans la cuve est notée $\varphi_{\min}$. Le modèle considérant que le sorbet n'est jamais au dessus de la courbe d'équilibre (100% liquide), un retour minimal d'hydrates (très faible : 0,001) est imposé si ceux-ci ont tous fondu dans les ventilo-convecteurs.

θ_{ext} est la température à l'extérieur de la cuve de stockage (dans le hall). Elle est prise en compte dans le cadre des pertes thermiques de la cuve isolée.

En reprenant l'étude de la puissance échangée au niveau du cristalliseur effectuée dans la Partie 4.1.2, on peut exprimer la puissance frigorifique reçue par le sorbet en fonction du temps (toujours en négligeant la chaleur sensible du sorbet et en se plaçant au point de congruence) : pour cela, en injectant l'équation (4) dans l'équation (1) de la Partie 4.1.2.2 on obtient la relation (6) suivante :

$$(6)\quad \boxed{P_{gen} = \frac{A \cdot \lambda_h \cdot (T_c - T_p)}{\sqrt{\dfrac{2 \cdot (1-\alpha) \cdot \lambda_h \cdot (T_c - T_p)}{\rho_h \cdot L}} \cdot \sqrt{t}} = cste \cdot t^{-1/2}}$$

Avec pour rappel :

α Fraction d'hydrates raclés ou cristallisés dans la solution

A	Surface des plaques
λ_h	Conductivité thermique des hydrates
T_c	La température du sorbet circulant (égal à la température de cristallisation)
T_p	La température des plaques réfrigérées
ρ_h	La masse volumique des hydrates
L	La chaleur latente de fusion des hydrates
t	Le temps

Ce qui se schématise par une fonction à l'allure suivante :

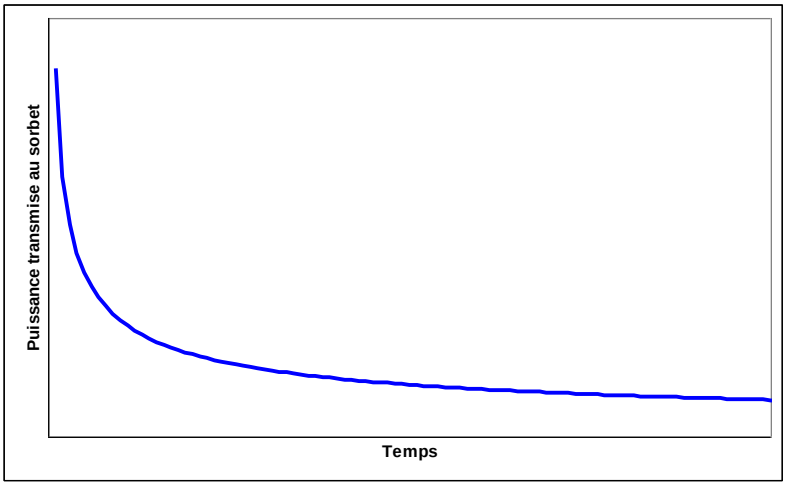


Figure 170 Evolution schématique de la puissance frigorifique dans le cristalliseur

La solution de TBAB utilisée étant proche de la congruence, il est difficile de mesurer la puissance du « coté sorbet » à partir des mesures de température et de débit. En revanche, « coté R407C », les mesures de pressions, températures et débit ont permis d'évaluer plus précisément la puissance reçue par le R407C dans la sorbetière. Aux pertes de chaleur près (rendement du cristalliseur), la puissance cédée par le sorbet est équivalente à la puissance reçue par le R407C.

Voici quelques exemples de ces mesures de puissances effectuées lors de plusieurs essais :

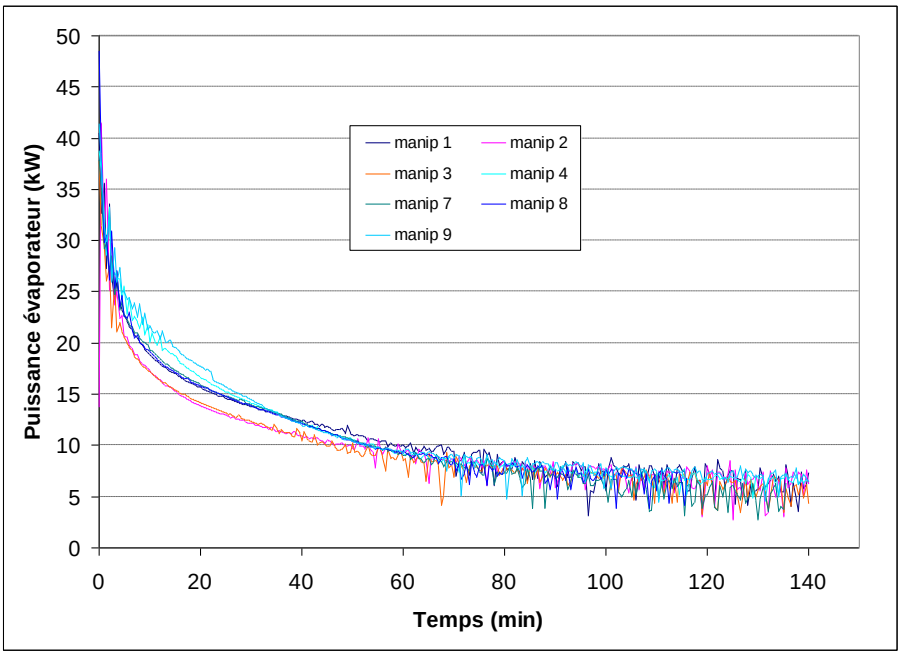


Figure 171 Mesures de l'évolution de la puissance due à l'évaporation du R407C dans le cristalliseur

D'un essai à l'autre, la puissance reçue par le R407C lors de son évaporation est assez similaire. Ainsi, pour l'ensemble ce ces points, une courbe de tendance du type $P_{gen} = cste \cdot t^{-1/2}$ a pu être évaluée:

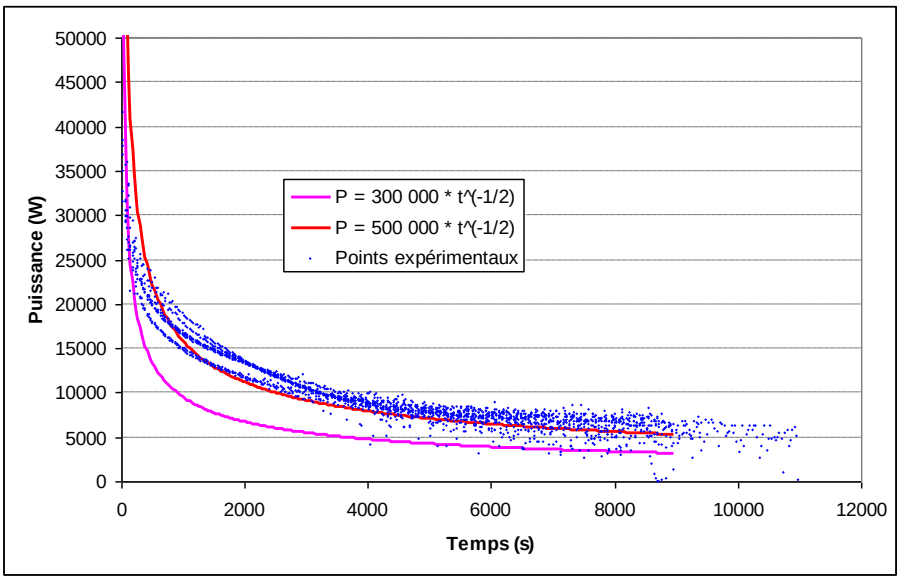


Figure 172 Courbe de tendance de l'évolution de la puissance de l'évaporation

La constante est évaluée à 500 000 W.s$^{1/2}$ (cf. courbe rouge sur la Figure 172 avec *P* en W et *t* en s). Afin de tenir compte du rendement de la sorbetière (pertes de chaleur avec l'extérieur et puissance consacrée à former et à refroidir les couches d'hydrates adhérentes) et du fait que contrairement au modèle, les expériences se situent initialement à température ambiante (une partie de la puissance d'évaporation est donc également consacrée à refroidir la solution liquide), cette constante a été minorée à 300 000 w.s$^{1/2}$ (tracée en rose sur la Figure 172).

En revanche, dans la réalité, à $t = 0$ la puissance n'est pas infinie, on prendra donc dans le modèle le minimum entre 30 kW (ceci correspond à une valeur minorée de la puissance maximale initiale moyenne de l'ensemble des essais lors de la mise en marche de la boucle primaire qui est de 37 kW) et la valeur calculée avec la relation (6). Cette « puissance maximale » est notée $P_{gen\ \max}$ dans le modèle (cf. Annexe 15-4).

Nous devons donc nous contenter pour l'instant d'une « puissance de génération » approximative à renseigner dans le modèle. Ceci permettra toutefois de tester le modèle de manière assez significative (cf. Partie 5.7).

5.5.3 Les paramètres physiques

- La fraction volumique d'hydrate « compacte »

Cette valeur va intervenir dans le modèle au niveau de la fonction de pénalisation utilisée dans la loi de Stokes modifiée (cf. Partie 5.4) : lorsque φ va s'approcher de la valeur φ_{max}, la vitesse de décantation va chuter.
La fraction volumique de compactage maximal dont fait état M. Darbouret (DARBOURET, 2005) pour des hydrates de type A est de 0,74. Cette valeur correspond à la compacité d'un empilement de particules sphériques cubique faces centrées. Pour les hydrates de type B, ce même auteur fait état d'une φ_{max} d'environ 0,5. Cependant, ces valeurs ne sont pas issues de mesures directes. Dans la pratique, il est difficile de visionner et d'estimer les vitesses de décantation et la fraction de compactage maximale. En effet, pour des particules dont le diamètre est compris entre 10 et 100 µm, la vitesse de décantation est très faible (comprise entre $1{,}77.10^{-7}$ et $6{,}7.10^{-5}$ m/s (cf. Partie 5.3.2). Dans cette approche un φ_{max} de 0,5 a été retenu.

- La fraction volumique initiale en hydrate

Le modèle considère que la solution résiduelle se trouve toujours sur la courbe d'équilibre (et qu'on a donc toujours une petite quantité d'hydrates). Pour l'exemple d'une fraction massique initiale en TBAB de 35%, il avait donc été choisi de mettre comme température initiale du sorbet une température très légèrement inférieure à celle de la saturation (12,2°C pour une température de saturation de 12,3°C à cette concentration en TBAB). Or, à 12,2°C, une solution initialement concentrée à 35% de TBAB est en réalité déjà cristallisée à environ 28% (d'après la loi des moments sur la courbe de saturation). Il est donc difficile, d'après la température, de juger de l'état physique initial du sorbet. Il a donc été décidé d'imposer non pas la température initiale du sorbet mais la fraction massique initiale en hydrates (notée φ_0) dans l'Annexe 15-5. Pour cela il est imposé qu'initialement $\varphi_0 = 0{,}001$.

- La différence de masse volumique solide/liquide

Il a été vu dans la Partie 5.3.2 que la différence de masse volumique entre les hydrates et la solution résiduelle n'est prise en compte que pour l'évaluation de la vitesse de décantation des hydrates dans la loi de Stokes. Le modèle ne prenant en considération que la formation d'hydrates de type A, la masse volumique de la fraction solide sera donc constante et égale à 1080 kg/m^3 (DARBOURET, 2005). La masse volumique d'une solution liquide de TBAB dépend quant à elle de la concentration en TBAB et de la température. Le modèle considère que la solution de TBAB est toujours partiellement cristallisée. Aussi, la fraction liquide est

donc la solution résiduelle qui se trouve sur la courbe de saturation du sorbet. Sa température sera donc directement liée à la fraction massique en TBAB. C'est pourquoi il a été choisi d'exprimer la différence de masse volumique en fonction de la fraction massique en TBAB dans la solution résiduelle.
Le Tableau 43 représente les données brutes des mesures effectuées par M. Darbouret. Dans ce tableau figurent les masses volumiques de solutions liquides de TBAB à différentes concentrations et à différentes températures. Les zones grises du tableau représentent le domaine diphasique. La mesure de la masse volumique a en effet parfois pu être effectuée dans cette zone car la solution se trouvait en surfusion.

	Température (°C)	24	15	12	10	8	7	6	5	4	3	2	1	0
ω TBAB	0,4	1033,2	1039,7		1042,8				1045,7					1047
	0,3	1020,6	1029,7		1031,5				1033,6					1037
	0,2	1014,5	1021	1019,8	1020,9	1023,2	1021,7	1023,3	1025,1	1023,3	1023,3	1023,2	1022,7	
	0,1	1004,5	1008,6	1006,4	1009,7	1009,3	1010,9	1009,9	1010,5	1012,2	1013,4	1015,5	1010,7	
	0,05	1002,3	1005,4	1005,2	1004,6	1006,2	1005,5	1005,6	1005,6	1005	1006,2	1004,8	1006,5	1006,3
	0,02	999,8	998,9	1001	1005,3	1001,5	998,6	1000,3	1003,9	1002,8	999,7	1003	1002,9	1000,8
	0	997,4	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9	999,9

Tableau 43 Valeurs de masses volumiques obtenues en fonction de la concentration et de la température de la solution de TBAB (kg/m^3), (DARBOURET, 2005)

Pour le modèle, ont donc été prises les valeurs de masses volumiques des solutions de TBAB les plus proches de la courbe de saturation entre 10 et 40%massique de TBAB (en jaune dans le Tableau 43) :

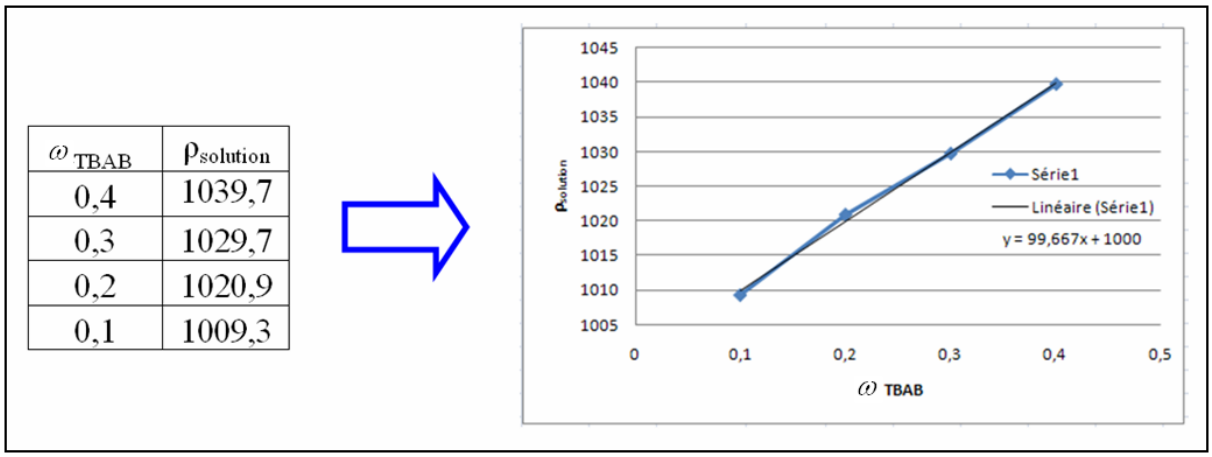


Figure 173 Masse volumique d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en TBAB (à proximité de la courbe de saturation)

Ainsi, considérant que ρ_{slr} = 1000 pour ω_{TBAB} = 0, on peut déduire la relation linéaire suivante :

$\rho_{slr} = 1000 + 99{,}7 \cdot \omega_{TBAB}$ ou encore $\rho_{slr} = 1000 \cdot (1 + 0{,}0997 \cdot \omega_{TBAB})$

$\omega TBAB$	Mesures Darbouret 2005	$\rho_{slr} = 1000 + 99{,}7 \cdot \omega_{TBAB}$	Ecart %
0,4	1039,7	1039,88	0,02
0,3	1029,7	1029,91	0,02
0,2	1020,9	1019,94	0,09
0,1	1009,3	1009,97	0,07

Tableau 44 Masses volumiques des solutions de TBAB à la saturation

On peut voir dans le Tableau 44 que la droite d'extrapolation déterminée donne des valeurs de masse volumique très proches des valeurs expérimentales.

Dans le modèle, ce n'est pas la fraction massique en TBAB mais avec la fraction massique en eau libre qui est considérée dans les bilans. C'est pourquoi il est nécessaire d'avoir une relation linéaire du type :

$$\Delta\rho = \Delta\rho 0 \cdot \left(1 + \xi \cdot \omega_{eau\ \ libre}\right)$$

Avec :

$\Delta\rho = \rho_{srl} - \rho_h$

$\Delta\rho 0 = \rho_{srl} - \rho_h$ au point de congruence ($\omega_{eau\ libre} = 0$, $\omega_{TBAB} = 0{,}41$, $\theta = 12{,}4°C$)

ξ le paramètre de la droite d'extrapolation à déterminer

Sachant qu'on a la relation suivante :

$$\omega_{eau\ \ libre} = 1 - \omega_{TBAB} \cdot \left(1 + N \cdot {M_{H_2O}}/{M_{TBAB}}\right)$$

On a alors :

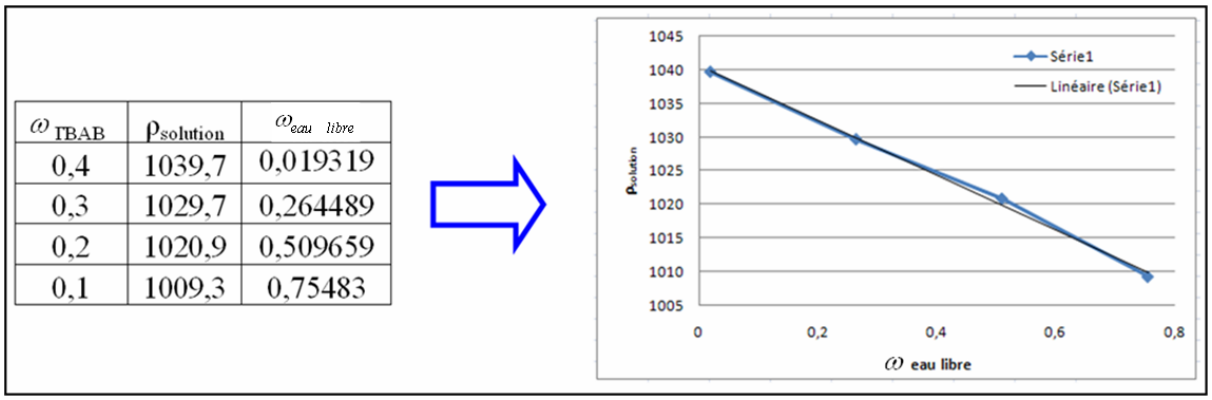


Figure 174 Masse volumique d'une solution de TBAB en fonction de sa fraction massique en eau libre (à proximité de la courbe de saturation)

En considérant $\rho_{slr} = 1000$ pour $\omega_{eau\ libre} = 1$;
Ceci permet d'exprimer $\rho_{slr} = 1040{,}65 - 40{,}65.\ \omega_{eau\ libre}$

On a donc $\rho_{slr} = 1040{,}65$ pour $\omega_{eau\ libre} = 0$ ($\omega_{TBAB} = 0{,}41$).

Sachant qu'on considère $\rho_{hydrate}$ = 1080, nous avons donc :

ω_{TBAB}	$\rho_{solution}$	$\omega_{eau\ libre}$	$\Delta\rho$
0,4	1039,7	0,019319	-40,3
0,3	1029,7	0,264489	-50,3
0,2	1020,9	0,509659	-59,1
0,1	1009,3	0,75483	-70,7

Tableau 45 Différences de masses volumiques entre la phase solide et la phase liquide d'une solution de TBAB

L'équation $\Delta\rho = \Delta\rho 0 \cdot (1 + \xi \cdot \omega_{eau\ \ libre})$ sera prise dans le modèle avec :
$\Delta\rho 0$ = -39,35 et ξ = 1,033. Ce qui se manifeste dans le code de calcul sous la forme présentée en Annexe 15-6 :

- La courbe de saturation (ou liquidus)

Il a été vu dans la partie 5.2 qu'on peut exprimer la température en fonction de la fraction massique en soluté (eau libre) selon l'expression suivante :

$$T_{sat} = \alpha \cdot \omega_{eau\ \ libre}^4 - + \beta \cdot \omega_{eau\ \ libre}^2 + \theta_{\text{ref}}$$

Avec α =-27,102 , β=-3,908 et θ_{ref} = 12,4°C (T_{sat} en °C).

Comme dans le modèle $\omega_{eau\ \ libre}$ doit être exprimé en fonction de T (température en °C), il doit être entré dans le modèle :

$$\omega_{eau\ \ libre} = \sqrt{\frac{-\beta - \sqrt{\beta^2 + 4 \cdot \alpha \cdot (T - \theta_{\text{ref}})}}{2 \cdot \alpha}}$$

Il s'agit de la seule racine positive du polynôme $T = \alpha \cdot \omega_{eau\ \ libre}^4 + \beta \cdot \omega_{eau\ \ libre}^2$ dans notre domaine d'étude. L'Annexe 15-7 reprend ces paramètres entrés dans le code de calcul Matlab.

- La conductivité thermique

Le modèle a besoin d'être renseigné sur la conductivité thermique λ du sorbet. On considère pour cela que la conductivité du sorbet dépend des conductivités de la fraction liquide et de la fraction solide ainsi que de la fraction volumique solide selon la relation suivante :

$$\lambda = (1 - \varphi) \cdot \lambda_{liquide} + \varphi \cdot \lambda_{hydrate}$$

La bibliographie nous renseigne sur la conductivité thermique des hydrates de TBAB : 0,42 W/m/K (WENJI, 2009). Il n'est cependant pas précisé pour quelle température est valable cette valeur ni si la conductivité thermique des hydrates de TBAB est très dépendante de la température. Comme la variation de température de notre sorbet se situe dans une plage assez restreinte et que la conductivité thermique de la glace est elle-même assez peu dépendante de la température sur quelques degrés (cf. Tableau 46 et Figure 175), il semble raisonnable de considérer que la valeur de 0,42 W/m/K est constante entre 9 et 12,4°C.

	T (K)	T(°C)	Conductivité thermique (W/m/K)
Glace	173	-100,2	3,5
	223	-50,15	2,8
	273	-0,15	2,2
Eau liquide	273,2	0	0,561
	283,2	10	0,58
	293,2	20	0,5984
	298,2	25	0,6071
	303,2	30	0,6154
	323,2	50	0,6435
	348,2	75	0,6668
	373,2	100	0,6791

Tableau 46 Conductivité thermique de l'eau solide et liquide (LIDE, 1998)

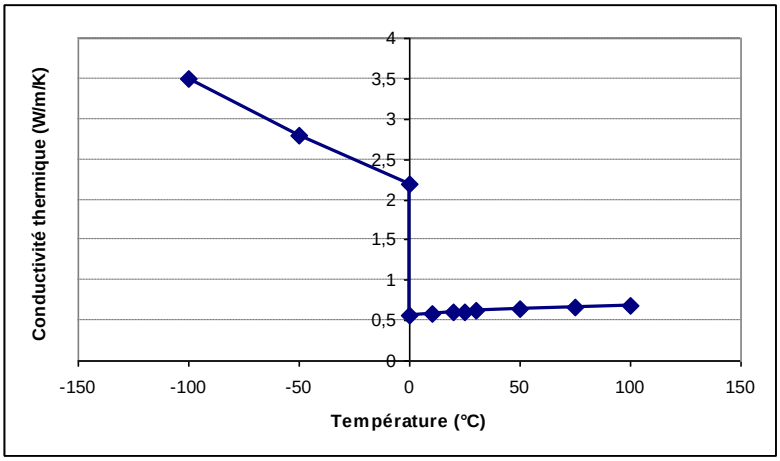


Figure 175 Conductivité thermique de l'eau solide et liquide (LIDE, 1998)

Depuis peu, la littérature fait état de la conductivité thermique des solutions liquide de TBAB (MA, 2010) :

Fraction massique en TBAB:	Conductivité thermique à 10°C (W/m/K)
0,1	0,521
0,2	0,472
0,3	0,418
0,4	0,351

Tableau 47 Conductivité thermique des solutions de TBAB en fonction de la fraction massique en TBAB (MA, 2010)

L'auteur de ces mesures ne précise pas l'influence de la température sur la conductivité thermique des solutions de TBAB. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que pour des fractions massiques en TBAB de 0,3 et 0,4, une solution de TBAB est à l'état diphasique à 10°C (si elle est à l'équilibre thermodynamique). Ces deux mesures (cf. Tableau 47) ont probablement été effectuées sur des solutions en surfusion.

Comme dans notre application la solution est proche de la congruence, la valeur de la conductivité retenue sera celle pour une fraction massique de 0,4 en TBAB (0,351 W/m/K).

Le modèle permettra ensuite, en faisant varier la conductivité, de voir si ce paramètre a beaucoup ou peu d'influence sur les résultats. A noter enfin que le modèle considère une conductivité équivalente (cf. Partie 5.5.3) qui tient compte artificiellement des effets de l'agitation de la cuve. L'étape de « calage » du modèle sur les mesures faites dans la cuve (cf. Partie 4.3.5) sera sans doute le meilleur moyen de déterminer cette conductivité thermique équivalente. L'Annexe 15-8 représente les lignes du code de calcul où sont renseignées ces valeurs.

- La diffusion

La diffusion est un phénomène qui tend à rendre homogène la concentration d'une espèce dans un milieu. Tout comme pour la conductivité, le modèle considère des coefficients de diffusion équivalents (cf. Partie 5.5.3) qui prennent en compte les effets d'une éventuelle agitation et des turbulences dans la cuve.
Le bilan du nombre de cristaux (Partie 5.4.2) ainsi que le bilan d'enthalpie (Partie 5.4.1) dépendront de la diffusion équivalente des hydrates. Quant au bilan d'eau libre, c'est la diffusion équivalente mutuelle du TBAB par rapport à l'eau qui devrait intervenir (Partie 5.4.3). Dans les deux cas la bibliographie ne mentionne pas ces valeurs. Nous seront donc contraint d'affecter des valeurs empiriques à ces coefficients de diffusion qui donneront des résultats en accord avec les expériences (cf. Partie 5.7.6). Les simulations présentées ont été effectuées avec $D_{eq.soluté} = 10^{-7}$ m^2/s et $D_{eq.hydr} = 10^{-7}$ m^2/s (cf. Annexe 15-9).

- La viscosité

Des mesures de viscosité de solutions liquides de TBAB ont été effectuées (cf. Partie 3.1.2). La viscosité de la solution résiduelle est prise en compte dans le modèle pour le calcul de la vitesse de décantation des hydrates. Ces mesures ont été effectuées en fonction de deux paramètres : la température (entre 20°C et la température de cristallisation) et la fraction massique en TBAB (entre environ 8 et 40%).

Voici les résultats obtenus :

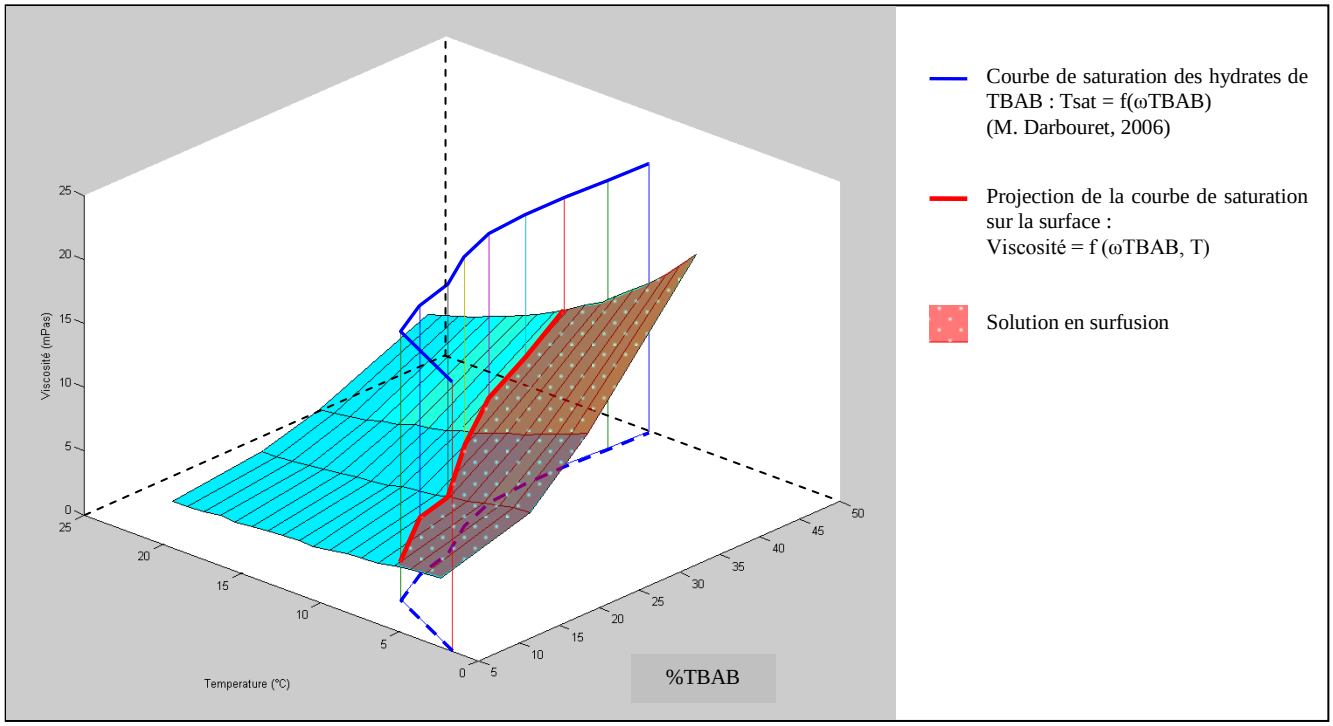


Figure 176 Viscosité des solutions de TBAB en fonction de leur fraction massique et de la température

Sur la Figure 176 on peut voir la viscosité exprimée en fonction de la température et de la fraction massique en TBAB. La courbe bleu représente la courbe de saturation des hydrates de TBAB (de type A et de type B confondus) $T_{sat}= f(\omega_{TBAB})$. A l'intérieur de cette courbe de saturation, aucun hydrate n'est apparu dans le contenant du viscosimètre, ce qui s'explique par le phénomène de surfusion de la solution (zone rouge sur la Figure 176). Le modèle prenant en compte uniquement la solution résiduelle d'un mélange diphasique (sorbet), c'est l'équation de la courbe rouge dans la Figure 176 qu'il a fallu déterminer (il s'agit de la projection de la courbe de saturation $T_{sat}= f(\omega_{TBAB})$ sur la « nappe » $\eta = f(x_{TBAB},T)$).

Equation proposée de la surface :

$$\eta = f(\omega_{TBAB},T) = \left[-0{,}0058\cdot\omega_{TBAB}^{\ 2} + 0{,}0618\cdot\omega_{TBAB} - 1{,}2116\right]\cdot\ln(T) + \left[0{,}0224\cdot\omega_{TBAB}^{\ 2} - 0{,}2239\cdot\omega_{TBAB} + 5{,}6007\right]$$

Pour : $8 \le \omega_{TBAB} \le 40\%$ et $4 \le T \le 21°C$

Avec :
η en mPa.s
ω_{TBAB} en %
T en °C

Dans le modèle la viscosité est exprimée en fonction de la fraction massique en « eau libre », ceci à la saturation. Pour des fractions massiques en TBAB comprises entre 0,2 et 0,41, la température de saturation a été déterminée à l'aide de la formule suivante (cf. Partie 3.2.8):

$$T = -a\cdot(\omega_{TBAB} - 0.41)^4 - b\cdot(\omega_{TBAB} - 0.41)^2 + c$$

Avec :
a = 965,8
b = 21,8
c = 12,4

Il est à noter que cette équation ne concerne que les hydrates de type A (ce qui est également le cas du modèle) et que le domaine de validité du modèle sera par conséquent compris entre 0,2 et 0,4 pour la fraction massique en TBAB et entre 9,6 et 12,4°C pour la température.

La fraction en eau libre est quant à elle déterminée, comme dans le modèle, d'après la relation (cf. Annexe 16) :

$$\omega_{eau\ \ libre} = 1 - \omega_{TBAB} \cdot \left(1 + N \cdot {M_{H_2O}}/{M_{TBAB}}\right)$$

Avec, pour l'hydrate de type A :
N= 26
M_{TBAB} = $C_{16}H_{36}NBr$: 322,38 g/mol
M_{H2O} = 18 g/mol

Ceci, injecté dans l'équation proposée de la surface $\eta = f(\omega_{TBAB}, T)$ (cf. Annexe 16) permet de tracer, à la saturation, la viscosité en fonction de la fraction massique en eau libre :

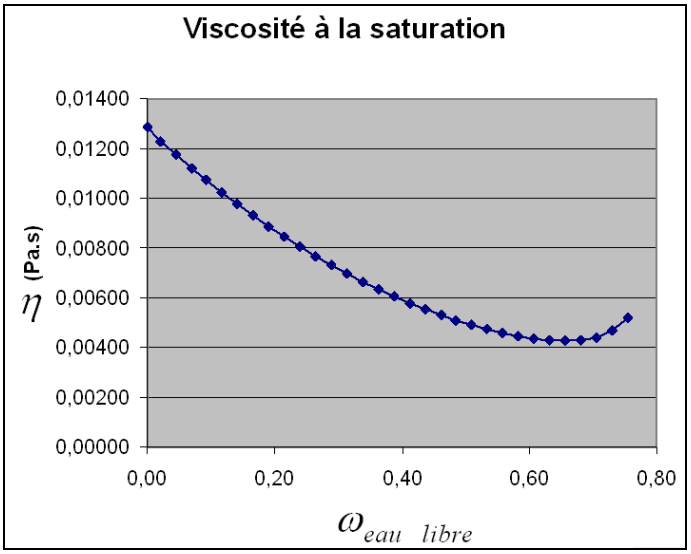


Figure 177 Viscosité à la saturation des solutions de TBAB

Il a été choisi de modéliser la viscosité par une équation polynomiale d'ordre 2. En prenant :

η ($\omega_{eau\ libre}$ = 0) = 0,01286 Pa.s
η'(0,66) = 0 (tangente horizontale de la courbe)
η (0,66) = 0,00428

On obtient la courbe de tendance suivante :

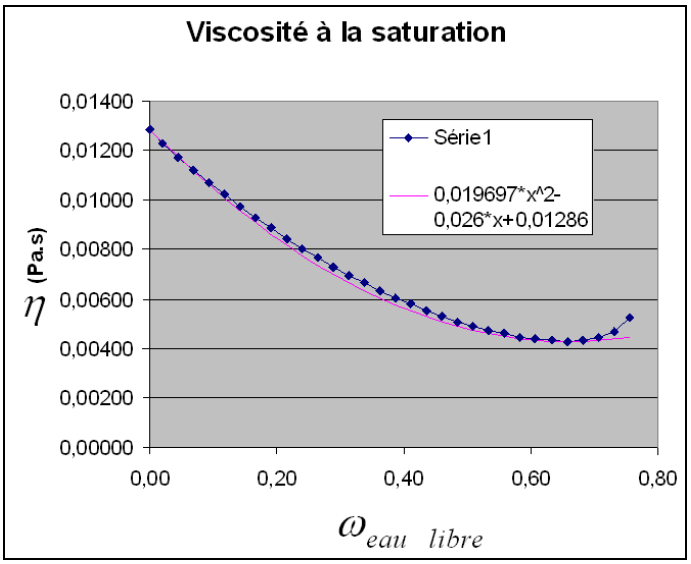


Figure 178 Viscosité à la saturation des solutions de TBAB, courbe de tendance

Le modèle considère une courbe de la forme :

$$\eta = \eta_0 \cdot \left(1 + \gamma \cdot \omega_{eau\ \ libre} + \delta \cdot \omega_{eau\ \ libre}{}^2\right)$$

Avec :

$\omega_{eau\ \ libre}$ La fraction massique en eau libre

η_0 La viscosité à la température de référence du modèle (12,4°C, *i.e* ω = 0)

On aura donc :

η_0 = 0,01286 Pa.s

γ = -2,02177

δ = 1,53165

Ce qui se traduit dans le programme Matlab sous la forme présente en Annexe 15-10.

- La chaleur latente de fusion

Le modèle ne prend en considération que la chaleur latente de la phase solide dans le calcul de l'énergie du sorbet. Comme vu dans la Partie 2.1.4, pour des solutions initialement proche de la congruence (entre 35 et 41% de TBAB), la part de chaleur latente représente environ 90% de l'énergie d'un sorbet d'hydrates de TBAB. Ainsi, la valeur de 193 kJ/kg (OBATA, 2003) sera majorée à 214 kJ/kg dans le modèle (cf. Annexe 15-11).

5.6 La structure du modèle

La cuve est décomposée en « i_{max} » cellules. Ce nombre de cellules est à choisir par l'utilisateur et devra résulter d'un bon compromis entre la finesse de résolution et le temps de calcul.

Le pas d'espace, noté « *dz* » (cf. Annexe 15-12) sera quant à lui directement lié à la hauteur de remplissage de la cuve et au nombre de cellules « i_{max} ».

Le pas de temps est noté « *dt* ». Il est calculé automatiquement dans le programme afin que le nombre de courant « *Nc* » soit inférieur à 1. Ce nombre de courant est défini de la manière suivante :

$$Nc = V \cdot \frac{dt}{dz}$$

V représente la vitesse maximale du sorbet dans la cuve. Cette condition ($Nc<1$) implique que les calculs ne soient pas plus rapides que la transmission de l'information physique dans la cuve, c'est-à-dire qu'en un pas de temps, le fluide ne se déplace nulle part dans la cuve de plus d'un pas d'espace. Le calcul du pas de temps se manifeste dans le code de calcul de la manière exposée dans l'Annexe 15-13.

Une matrice de donnée permet de définir les instants de changement des paramètres technologiques. Ceci permet par exemple de simuler une étape de génération suivie d'une étape de distribution du sorbet (cf. Annexe 15-14).

5.7 Le modèle comparé à l'installation et sa sensibilité aux paramètres

5.7.1 Cas de référence

La plupart des essais sur le prototype se sont déroulés de la manière suivante : le générateur d'hydrates et la boucle primaire fonctionnaient pendant environ 3 heures, puis la boucle de distribution fonctionnait jusqu'à ce qu'elle ne soit plus efficace. La simulation du cas de référence a donc été faite avec les paramètres opératoires des expériences énumérés dans la Partie 5.5. Cette simulation est composée de 2 étapes : une première de 0 à 180 minutes où seule la boucle de génération fonctionne, puis une deuxième, de 180 à 300 minutes, où seule la boucle de distribution est en route.

La Figure 179 récapitule de façon schématique la configuration géométrique de la cuve de stockage.

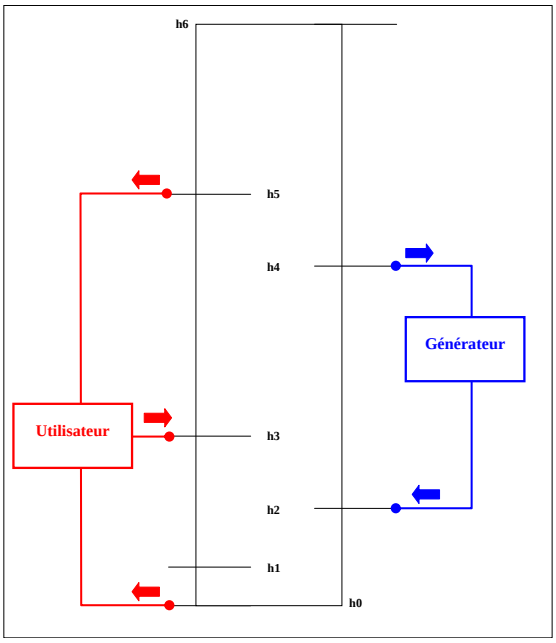


Figure 179 Hauteurs de piquages des boucles sur la cuve de stockage

Le Tableau 48 reprend quant à lui les principales entrées du modèle dans le cadre de la modélisation de référence :

		Période de génération	Période de distribution
Conditions opératoires	*Durée*	180 min	120 min
	$\dot{V}_{gen}$	10 m³/h	0
	$\dot{V}_{util}$	0	4 m³/h
	$\dot{V}_{douch}$	0	0
	d_{gen}	100 µm	-
	$P_{util\ \max}$	0	10 kW
	P_{gen}	$\min\left\{P_{gen\ \max};300000\cdot t^{-1/2}\right\}$	0
Conditions initiales	φ_0	0,001	-
	T *à* $t=0$	Imposée par ω_{TBAB} *à* $t=0$	-
	ω_{TBAB} *à* $t=0$	0,39	-
Paramètres physiques	$\varphi_{\min}$	-	0,001
	$T\ ext$	20°C	20°C
	h_{iso}	1,84 W/m²/K	1,84 W/m²/K
	$D_{eq\ hyd}$	10^{-7} m²/s	10^{-7} m²/s
	$D_{eq\ soluté}$	10^{-7} m²/s	10^{-7} m²/s
Paramètre numérique	$i_{\max}$	40	40

Tableau 48 Les principales entrées du modèle pour le cas de référence

La Figure 180 illustre une partie des résultats que donne le modèle dans ces conditions.

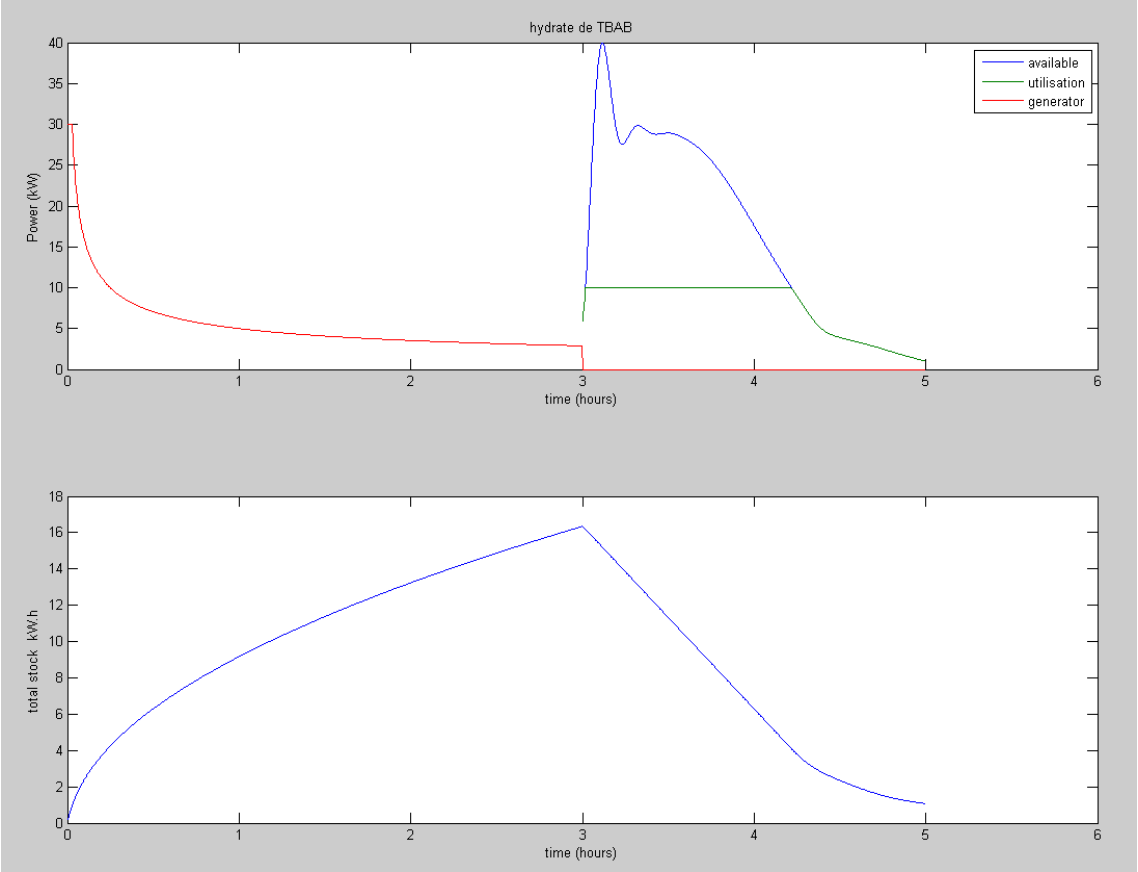


Figure 180 Simulation, puissance et stock d'hydrates

La Figure 180 représente deux graphiques où sont tracés les puissances et le stock d'hydrates accumulés au fil du temps.
Dans le graphe des puissances on peut voir que la puissance du générateur (courbe rouge) est conforme aux paramètres d'entrée (maximum initial à 30 kW, puis décroissance jusqu'à environ 3 kW) durant la première étape de la simulation (jusqu'à 3 heures). Elle est ensuite nulle durant la deuxième étape. La courbe verte représente la puissance dissipée dans la boucle de distribution. Elle a été fixée à 10 kW et on voit qu'elle est maintenue constante durant environ 1 heure 20 minutes. Ensuite, la puissance disponible (courbe bleue) dans la cuve n'étant plus suffisante pour fournir 10 kW, la puissance de distribution décroît jusqu'à devenir nulle un peu après 5 heures, soit après un peu plus de deux heures de fonctionnement de la boucle de distribution.
La tendance de ces résultats est conforme aux expériences bien que la durée d'efficacité de la boucle de distribution soit majorée dans la simulation. En effet, dans la pratique nous observons que la température reste constante dans la boucle de distribution durant environ une heure (cf. Partie 4.1.3.1, Figure 136).
Le graphe représentant le stock d'hydrates (en kW.h, ce qui est proportionnel à la masse d'hydrates générée) montre que durant les trois premières heures on accumule une certaine quantité d'hydrates. Cette quantité sera ensuite entièrement consommée entre la troisième et la cinquième heure.

La Figure 181 représente deux graphiques : le premier concerne l'évolution des fractions massiques en hydrates et le second celle des températures, ceci à l'entrée et à la sortie des deux boucles :

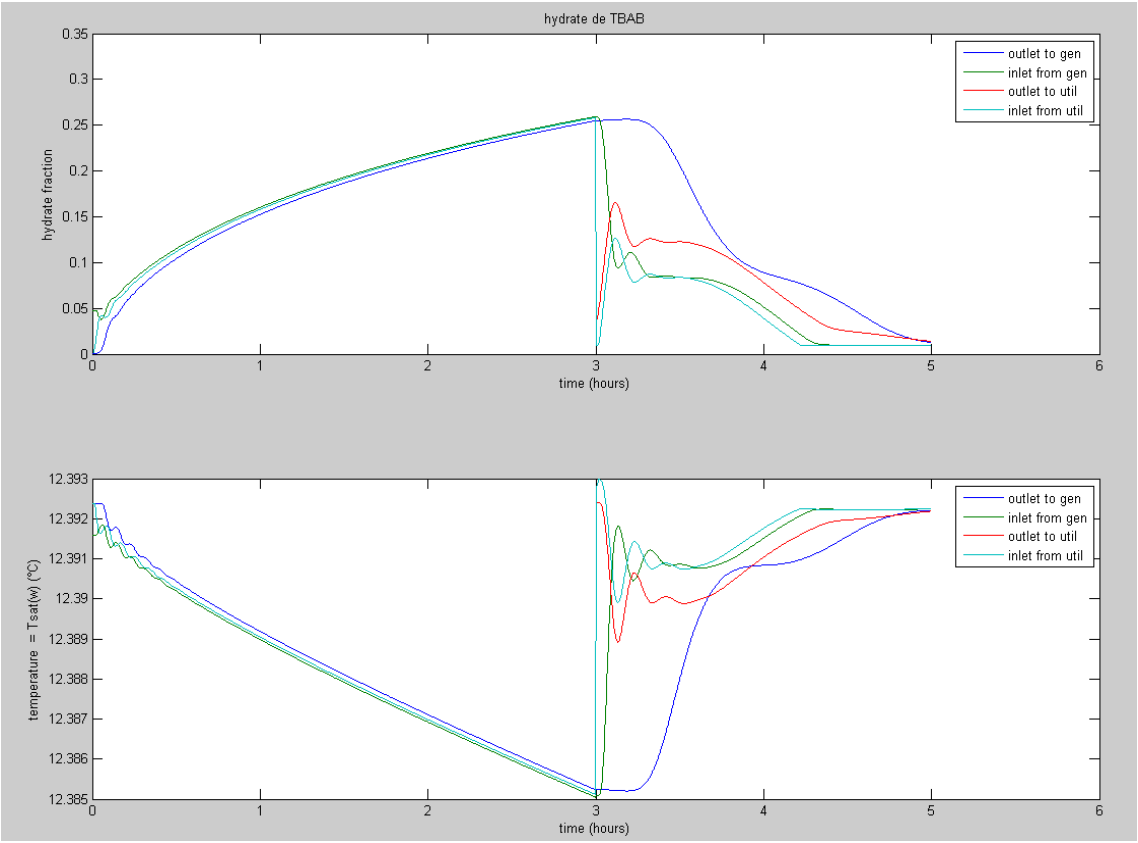


Figure 181 Simulation, fractions d'hydrates et températures

Dans le graphe des fractions massiques en hydrates figurent 4 courbes.

→ Les courbes de la boucle de génération :

« outlet to gen » est la courbe représentative de la sortie de la cuve vers le générateur (piquage h4 sur la Figure 179). « inlet from gen » est quant à elle le retour de la boucle de génération vers la cuve (piquage h2).
Durant la phase de génération, on observe que la fraction massique en hydrates est plus élevée en sortie de générateur qu'en entrée. Cette différence diminue avec le temps. Au bout de deux heures de fonctionnement le modèle situe les fractions massiques à environ 20%. Dans la réalité, ces fractions massiques ont été mesurées aux alentours de 10% (cf. Partie 4.1.2). Cette différence s'explique par plusieurs phénomènes : tout d'abord dans le cadre des mesures sur l'installation, les valeurs sont sans doute un peu sous-estimées (cf. le protocole des mesures en Annexe 11). Mais cette différence provient surtout du fait que dans le cas de l'application réelle, la solution ne se trouve pas initialement sur la courbe du liquidus (contrairement au modèle), et une partie de l'énergie est utilisée en premier lieu pour refroidir la solution liquide (chaleur sensible). Enfin, comme dit dans la Partie 4.1.2, une partie des hydrates reste « figée » dans la sorbetière. Les résultats que donne cette simulation indiquent donc que la courbe de puissance de génération renseignée dans le modèle est sans doute surestimée.

Durant la deuxième phase (entre 3 et 5 heures) qui est une phase de distribution, les courbes « inlet from gen » et « outlet to gen » ne font office que de renseignements au sujet de la fraction massique en hydrates à la hauteur des piquages de la boucle de génération (le débit et la puissance de cette boucle étant nuls durant cette phase de fonctionnement).

→ Les courbes de la boucle d'utilisation :

Lors de la phase de génération (3 premières heures), la courbe « inlet from util » (entrée de la boucle d'utilisation) suit une évolution similaire à celle de l'entrée et de la sortie du générateur. Ceci est dû au fait que le piquage de l'entrée de la boucle d'utilisation se trouve entre les 2 piquages de la boucle de génération. Durant cette phase de fonctionnement, la courbe « inlet from util » est donc uniquement indicatrice des caractéristiques du sorbet à la hauteur du piquage.

Lors du démarrage de la boucle de distribution, la courbe « outlet to util » est encore croissante durant les premières minutes. En effet, à t = 3 heures. Les hydrates produits durant les 3 premières heures et qui arrivent à mi hauteur de la cuve n'ont pas encore complètement sédimenté jusqu'au fond où se trouve l'un des piquages de sortie (h1 sur la Figure 179). Dans ces conditions, la puissance de 10 kW demandée par la boucle d'utilisation n'est pas instantanément atteinte (cf. Figure 180). La valeur de « inlet from util » est nulle (tous les hydrates ont fondus) lorsque la puissance demandée (10 kW) n'est pas atteinte (après environ 4 h 20).

Le graphe des 4 températures en fonction du temps représente également les entrées et sorties des 2 boucles en fonction du temps. Ces températures seront commentées par la suite, à travers les graphes représentant la température en fonction de la hauteur dans la cuve et du temps.

Toujours pour la même simulation, on obtient des graphes représentant, à un instant donné, les vitesses des phases liquides et solides, la fraction en hydrates, leurs diamètres, la fraction d'eau libre, de TBAB et sur la température. Chacune de ces caractéristiques est tracées en fonction de la hauteur dans la cuve. Ont été réunies sur la Figure 182 lors de la phase de génération, les courbes aux temps 20, 60, 140 et 180 minutes (la courbe à 180 min symbolise le démarrage de la boucle de distribution) :

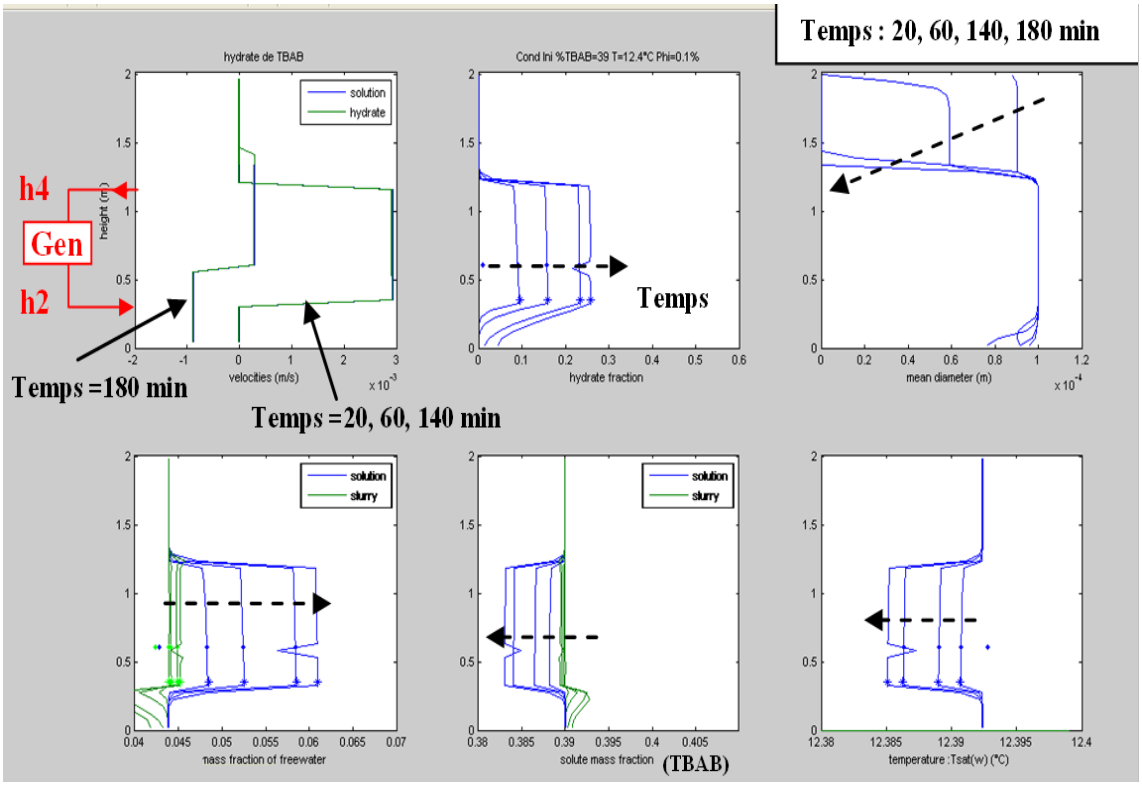


Figure 182 Simulation, caractéristiques du sorbet dans la cuve durant la phase de génération

Le premier graphique de la Figure 182 exprime les vitesses de la fraction solide (vert) et de la fraction liquide (bleu) du sorbet. Une vitesse positive indique ici une trajectoire ascendante. Il n'y a pas de variation de ces vitesses lors des 179 premières minutes (avant l'arrêt de la boucle de génération et le démarrage de la boucle d'utilisation). Solution et hydrates ont des vitesses voisines dépendantes du débit imposé par la boucle de génération entre les piquages h2 et h4. Au dessus et au dessous de ces piquages, les vitesses sont quasiment nulles (les hydrates sédimentent lentement et un volume équivalent de solution remonte). Si on effectue un zoom sur cette courbe (dans cet exemple à t = 140 min, cf. Figure 183), on voit que la vitesse des hydrates est légèrement plus faible que celle de la solution. Cette différence correspond à la vitesse de décantation des hydrates. Le modèle calcule la vitesse de décantation d'après la loi de Stokes (on ne tiendra pas compte ici de la fonction de pénalisation car la fraction de compactage maximale - 0,5 - n'est pas atteinte):

$$v_{set} = \frac{g \cdot (\rho_{sol} - \rho_{hydr}) \cdot d^2}{18 \cdot \eta} \approx \frac{9{,}8 \cdot (39{,}35) \cdot 0{,}0001^2}{18 \cdot 0{,}01286} \approx 1{,}67 \cdot 10^{-5} m \cdot s^{-1}$$

C'est bien la différence entre la vitesse de la solution et la vitesse des hydrates que l'on observe dans la Figure 183 :

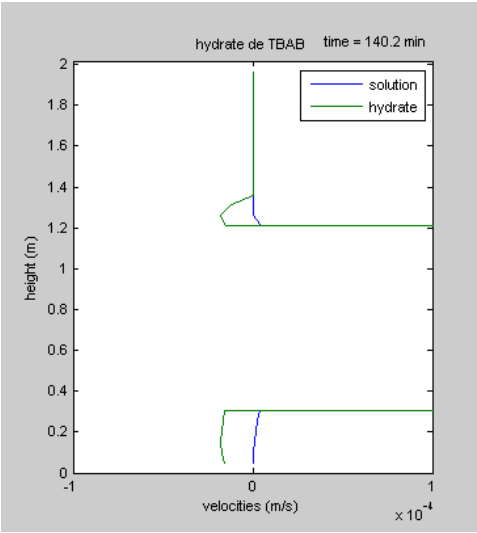


Figure 183 Simulation, mise en évidence de la vitesse de décantation

Le deuxième graphique de la Figure 182 est le tracé de la fraction massique en hydrates. Entre les piquages h2 et h4 de la boucle de génération, la fraction massique est à peu près constante à un instant donné. La légère différence entre les hauteurs h2 et h4 correspond à la différence déjà observée précédemment dans la Figure 181 entre l'entrée et la sortie du cristalliseur. Plus le temps avance, plus la fraction massique en hydrates de la zone comprise entre h2 et h4 est élevée. En revanche, les zones situées au dessus de h4 ou au dessous de h2 sont très peu concentrées en hydrates. Pour la zone supérieure c'est la faible diffusion moléculaire des hydrates de TBAB que nous avons imposé au modèle qui explique cela. La zone inférieure à h2 est en revanche de plus en plus concentrée en hydrates au fil du temps. Ceci s'explique par la sédimentation des hydrates se trouvant dans la zone h2-h4. Après 3 heures de fonctionnement, le fond de cuve n'a pas atteint la valeur de compactage maximal et que les hydrates y sont relativement peu concentrés (environ 5%).

Le troisième graphique de la Figure 182 concerne quant à lui le diamètre moyen des hydrates en fonction de la hauteur dans la cuve. Dans la zone h2-h4 le diamètre est égal au diamètre des hydrates générés renseigné dans le modèle quelque soit le temps. On voit également que le peu d'hydrates présents au dessus et en dessous de la zone h2-h4 ont un diamètre décroissant au fil du temps. Ceci est provoqué par la fonte des hydrates due aux pertes de chaleur au travers des parois de la cuve de stockage. La fonte est plus rapide en haut de cuve car il y a moins d'hydrates qu'au fond.

Les 4ème et 5ème graphes de la Figure 182 renseignent respectivement sur la fraction massique en « eau libre » et en TBAB. Dans les deux cas deux courbes sont tracées : une pour le sorbet (en vert, en kg d'eau libre ou de TBAB / kg de sorbet) et une pour la solution résiduelle (en bleu, en kg d'eau libre ou de TBAB / kg de solution). Fraction massique en eau libre et en TBAB étant reliées entre elles par la relation linéaire $\omega_{eau\ libre} = 1 - \omega_{TBAB} . (1+N. M_{H2O}/M_{TBAB})$, nous ne parlerons ici que de la caractéristique la plus significative : la fraction en TBAB.
La fraction massique en TBAB dans la solution résiduelle est directement reliée à la température du sorbet (6ème graphe) via la courbe de liquidus. Entre h2 et h4, la concentration en TBAB dans la solution résiduelle diminue au cours du temps à cause de la formation d'hydrates dans le générateur (les hydrates étant plus riche en TBAB que la solution initiale). On observe que sous le piquage h2, la fraction massique en TBAB dans le sorbet (courbe verte) est localement plus importante que dans la solution initiale. Ceci s'explique par le fait que les hydrates, plus riches en TBAB que la solution initiale, décantent vers cette zone.

La Figure 184 ci-dessous représente les mêmes graphiques, mais lors de la phase de distribution qui succède à la phase de génération. Cette transition s'effectue à t = 180 minutes. Dans les graphiques de la Figure 182 les courbes à 180 minutes ont été volontairement ignorées mais seront commentées à travers les graphiques suivants qui représentent les temps 180, 200, 240 et 300 minutes.

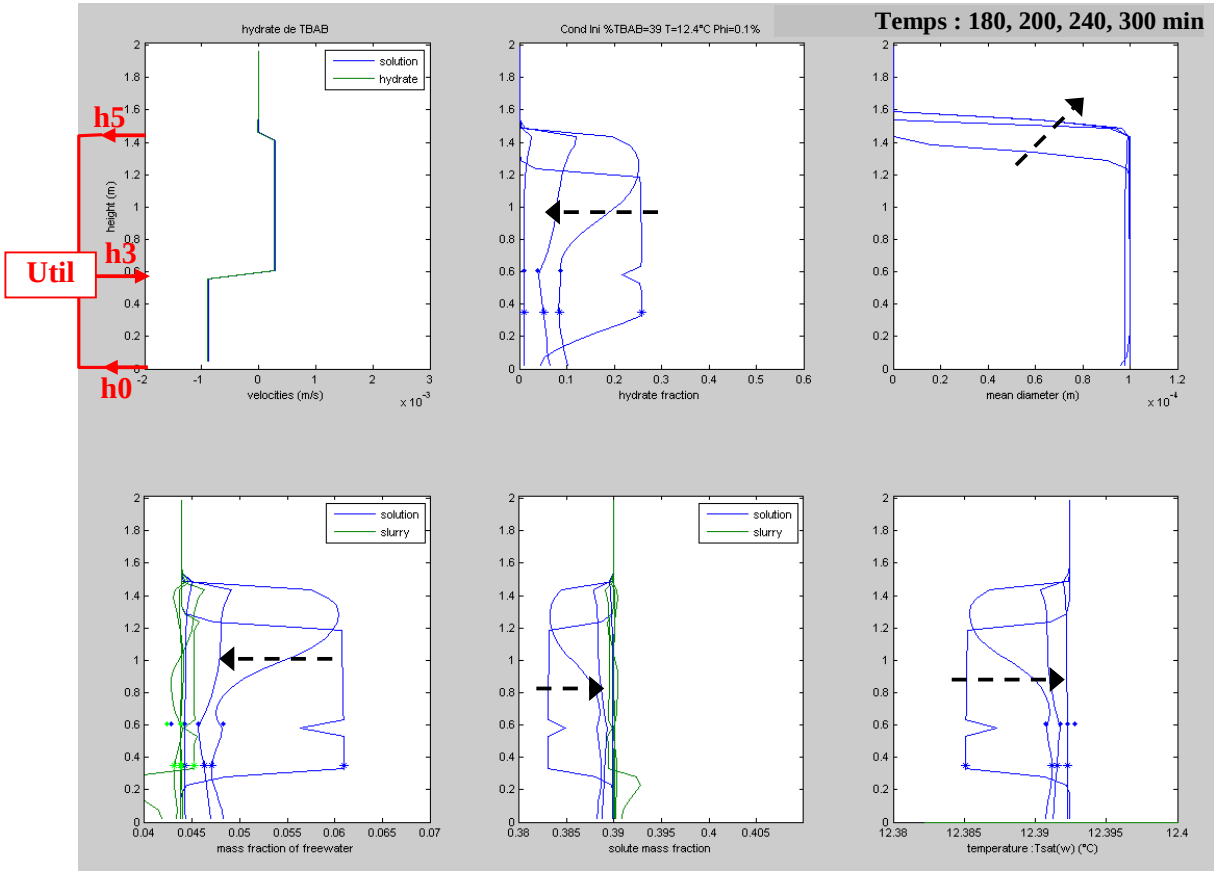


Figure 184 Simulation, caractéristiques du sorbet dans la cuve durant la phase de distribution

On remarque tout d'abord que le premier « point temps » est à 180,1 minutes, c'est-à-dire que la boucle de génération est arrêtée et que la boucle d'utilisation vient de démarrer depuis quelques secondes.

Sur le graphe des vitesses, après 180 minutes, et jusqu'à la fin de la simulation, on peut voir que les vitesses sont constantes en fonction du temps. Comme durant la phase de génération la différence entre la vitesse de la solution résiduelle et celle des hydrates est minime puisqu'il s'agit de la vitesse de décantation. Ainsi, on voit que durant la phase d'utilisation les vitesses ne sont plus sous l'influence des paramètres opératoires de la boucle de génération (entre les hauteurs h2 et h4) mais sous celle des piquages de la boucle de distribution aux piquages h0, h3 et h5. La vitesse du sorbet est donc principalement liée aux débits de la boucle en ses différents piquages.

Concernant l'évolution de la fraction massique en hydrates, on voit que peu après le démarrage de la boucle de distribution (180,1 minutes) il y a un « creux » au niveau du piquage h3. Cela correspond au retour du sorbet partiellement fondu de la boucle de distribution. A 200 minutes, les sorties vers la boucle d'utilisation (hauteurs h0 et h5) provoquent une augmentation de la fraction massique en hydrates dans la direction de ces

deux zones (plus particulièrement au niveau de h5 ou le débit est plus important). C'est bien au niveau du piquage h3 de retour de la boucle d'utilisation que la fraction massique est la plus faible puisque c'est à cet endroit que le sorbet partiellement fondu retourne dans la cuve. Comme sur la Figure 181, on constate qu'au bout d'environ 300 minutes (5 heures) il n'y a pratiquement plus d'hydrates dans toute la cuve.

Le troisième graphe de la Figure 184 montre que dans le cadre de la phase de distribution le diamètre des hydrates tend à être constant dans la zone ou le sorbet circule (entre h0 et h5).

La concentration en TBAB et la température suivent quand à elles une évolution similaire à la fraction en hydrates.

Enfin, le modèle représente également l'évolution des fractions massiques en TBAB de la solution résiduelle et du sorbet au fil du temps pour les entrée et sorties des deux boucles (cf. Figure 185).

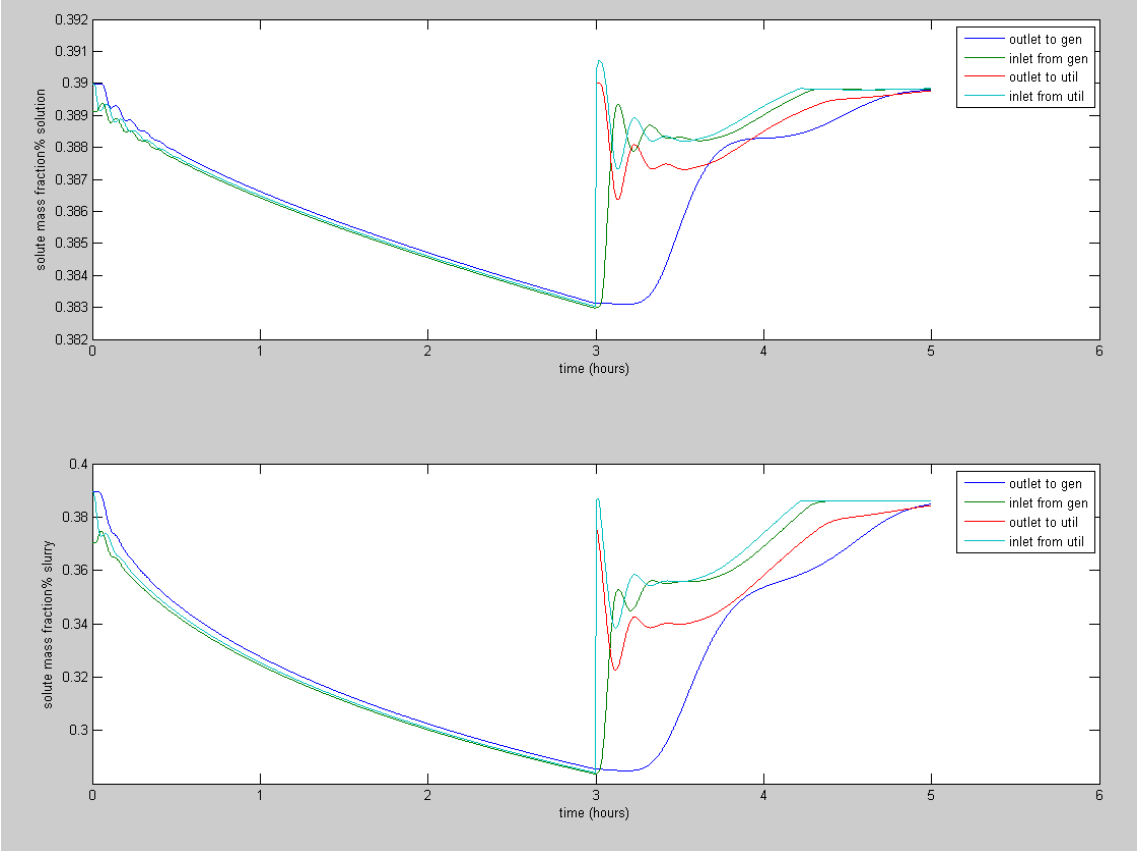


Figure 185 Simulation, fractions massiques en TBAB

Dans les études qui vont suivre, les mêmes conditions que celles utilisées dans la présente partie vont généralement être reprises. Un seul paramètre verra sa valeur changée afin d'en mesurer l'impact sur les résultats. Les courbes qui vont suivre seront également, pour les deux phases de fonctionnement, issues des résultats fournis par le modèle à 20, 60, 140, 180 minutes (pour la phase de génération) et 180, 200, 240 et 300 minutes (pour la phase de distribution).

5.7.2 Simulation du stockage

Pour simuler le stockage, la même étape que précédemment a été effectuée (génération de 3 heures). Durant la seconde étape aucune boucle ne sera en fonctionnement. Les effets de la décantation et des pertes de chaleur au niveau de la cuve de stockage vont ainsi pouvoir être observés. Cette étape de stockage sera comprise entre 180 et 800 minutes (soit une durée d'environ 10 heures). Dans les deux figures suivantes (Figure 186 et Figure 187) sont représentés les deux mêmes essais à ceci près que pour le second le coefficient « h » d'isolation de la cuve a été pris égal à 0 afin d'effectuer une simulation pour laquelle les pertes de chaleur sont nulles à travers la cuve (les temps représentés sont 180, 260, 480 et 780 minutes).

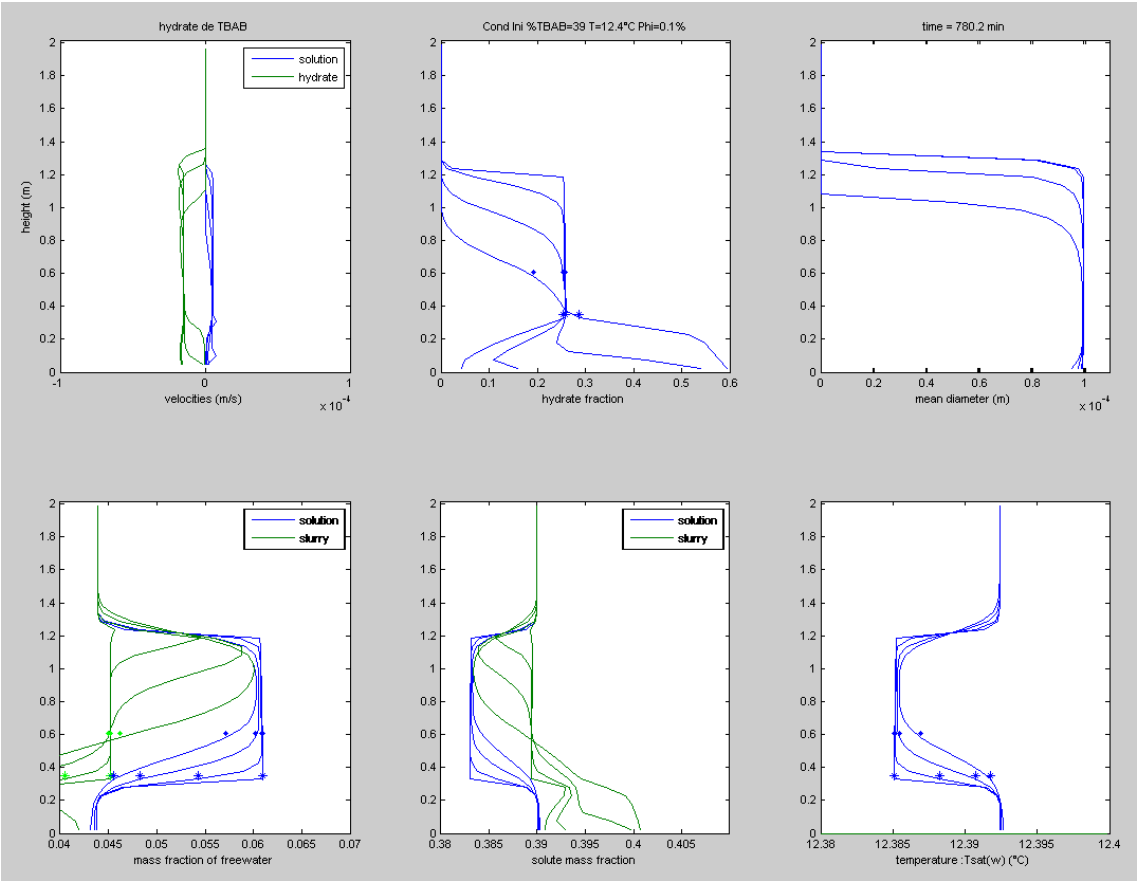


Figure 186 Simulation, stockage des hydrates produits (avec pertes de chaleur)

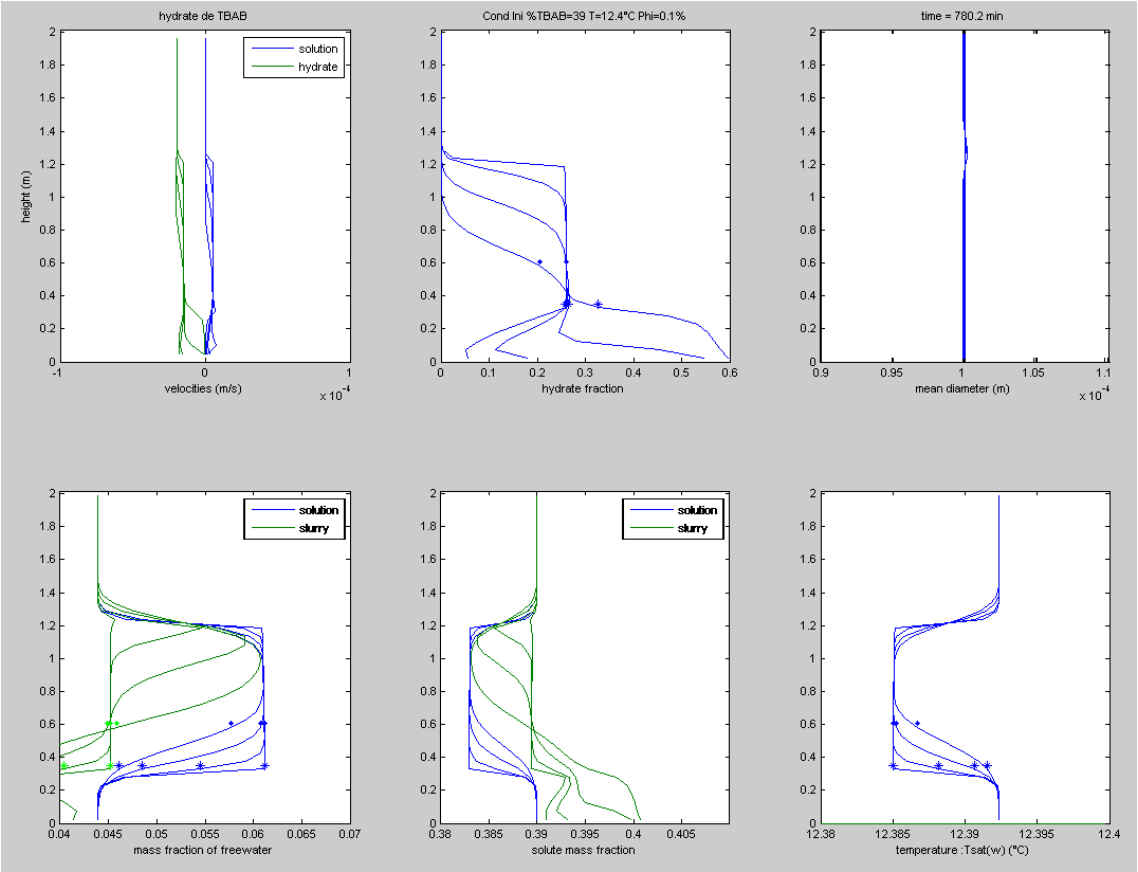


Figure 187 Simulation, stockage des hydrates produits (sans pertes de chaleur)

Il y a assez peu de différences entre la Figure 186 et la Figure 187. La seule différence significative provient du fait que les hydrates ne fondent pas et que leur diamètre reste constant dans la seconde simulation. Ceci se traduit également par le fait qu'en haut de cuve, dans la Figure 186, la quantité infime d'hydrates présents décante avec la même vitesse qu'en milieu de cuve.
Dans les deux cas (avec et sans perte de chaleur) la vitesse de décantation (différence entre la vitesse de la solution résiduelle et la vitesse des hydrates) diminue lorsqu'on atteint, en fond de cuve, la fraction maximale de compactage renseignée dans le modèle (0,5).

Si on compare maintenant l'évolution du stock d'hydrates dans les deux cas (Figure 188), lors de la génération (3 premières heures) il s'est formé légèrement plus d'hydrates (environ 16,5 contre 16,4 kW.h) dans le cas ou la cuve était parfaitement isolée. Dans ce cas on voit aussi que durant la phase de stockage (à partir de 3 heures) l'énergie présente dans la cuve est constante (environ 16,5kW.h ce qui représente environ 300 kg d'hydrates). Dans le cas de la cuve soumise à des pertes de chaleur à travers l'isolant, la perte en énergie est de l'ordre de 0,7 kWh durant les 10 heures de stockage soit environ 4%.

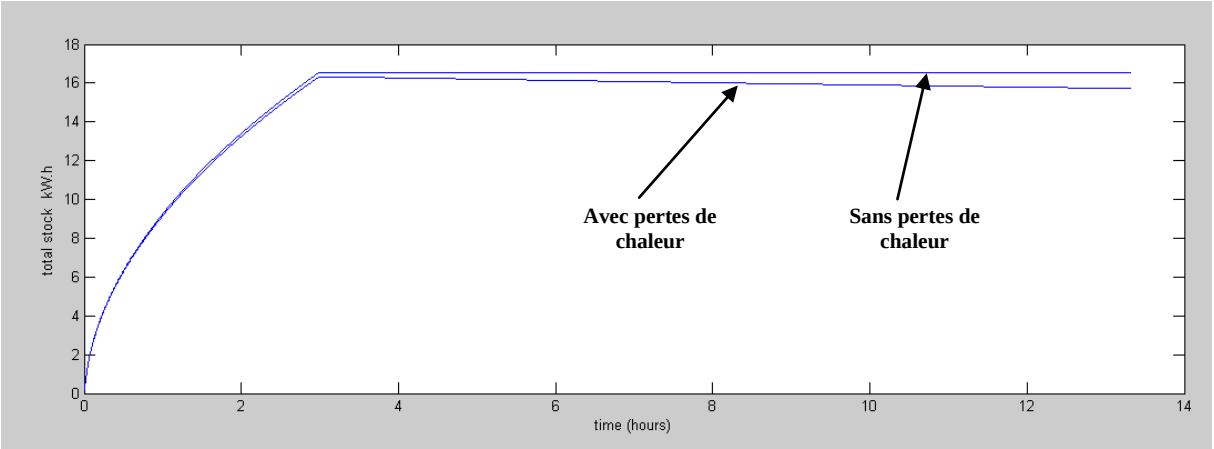


Figure 188 Simulation, Evolution du stock d'hydrates

5.7.3 Influence du débit de la pompe de génération

Les mêmes paramètres que dans la Partie 5.7.1 seront conservés ici. La seule grandeur qui sera changée concernera celle du débit de la pompe du cristalliseur. Lors des essais, un débit d'environ 10 m^3/h a été choisi car cette valeur correspond à celle utilisée par le fabricant de la sorbetière (mais pour une utilisation avec des fluides différents). Le débit a été changé entre 5 et 10 m^3/h sans observer de différence au niveau de l'évolution de la couche d'hydrates « figés » ni au niveau de la quantité finale d'hydrates produits. Un débit plus élevé n'a pas été essayé par précaution car des vibrations se font ressentir dans la tuyauterie au-delà de 11 m^3/h.

Ci après deux simulations ont été effectuées pour des débits de 5 et 15 m^3/h.
Durant la phase de génération, on observe peu de différences au niveau des caractéristiques du sorbet dans la cuve (Figure 189 et Figure 190). La seule différence s'observe au niveau des vitesses qui sont directement liées au débit de la boucle de génération.

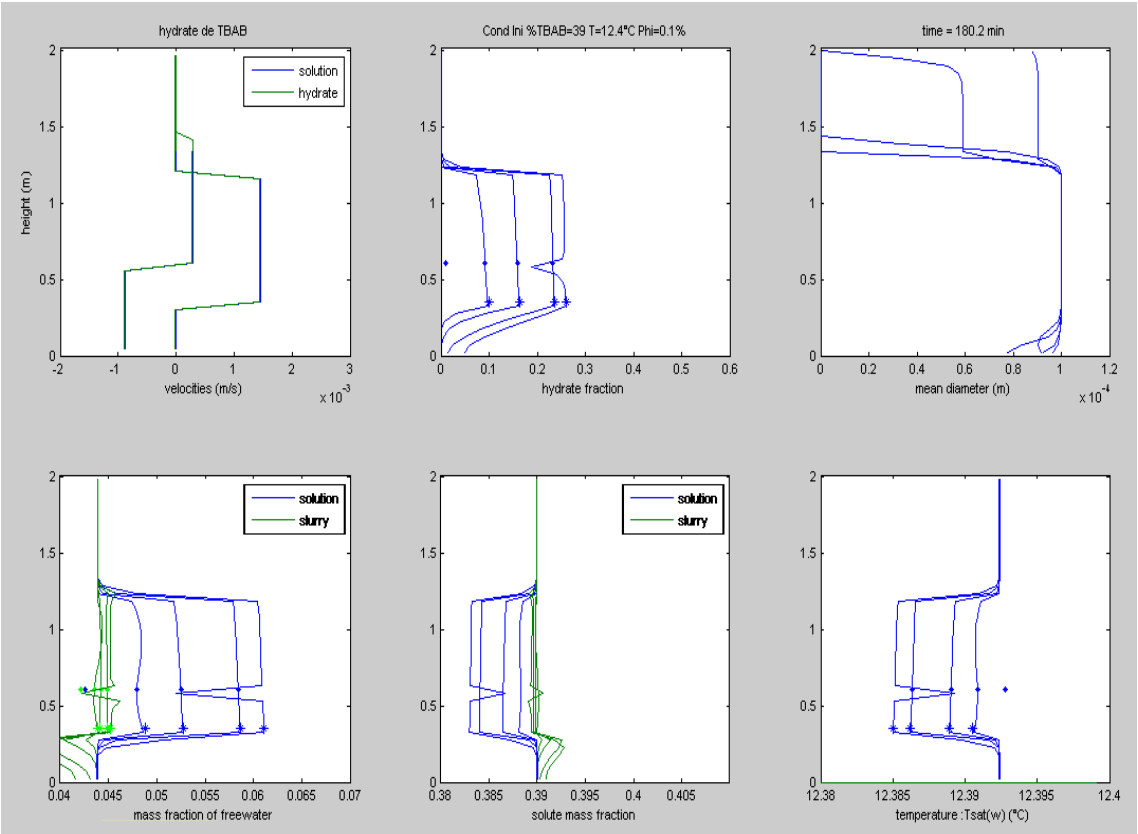


Figure 189 Simulation, caractéristiques du sorbet dans la cuve durant la phase de génération à 5 m^3/h

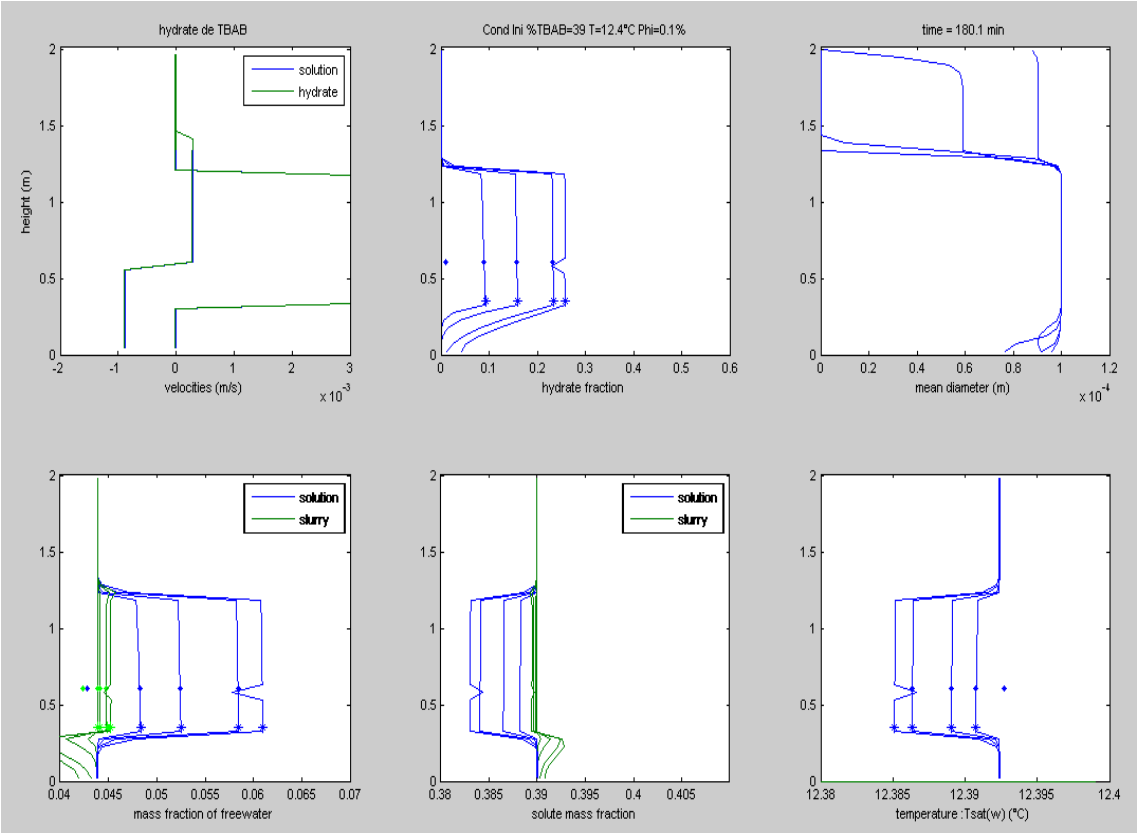


Figure 190 Simulation, caractéristiques du sorbet dans la cuve durant la phase de génération à 15 m^3/h

Lors de la phase de distribution on n'observe aucune différence significative sur les caractéristiques du sorbet dans la cuve (Figure 191 et Figure 192) :

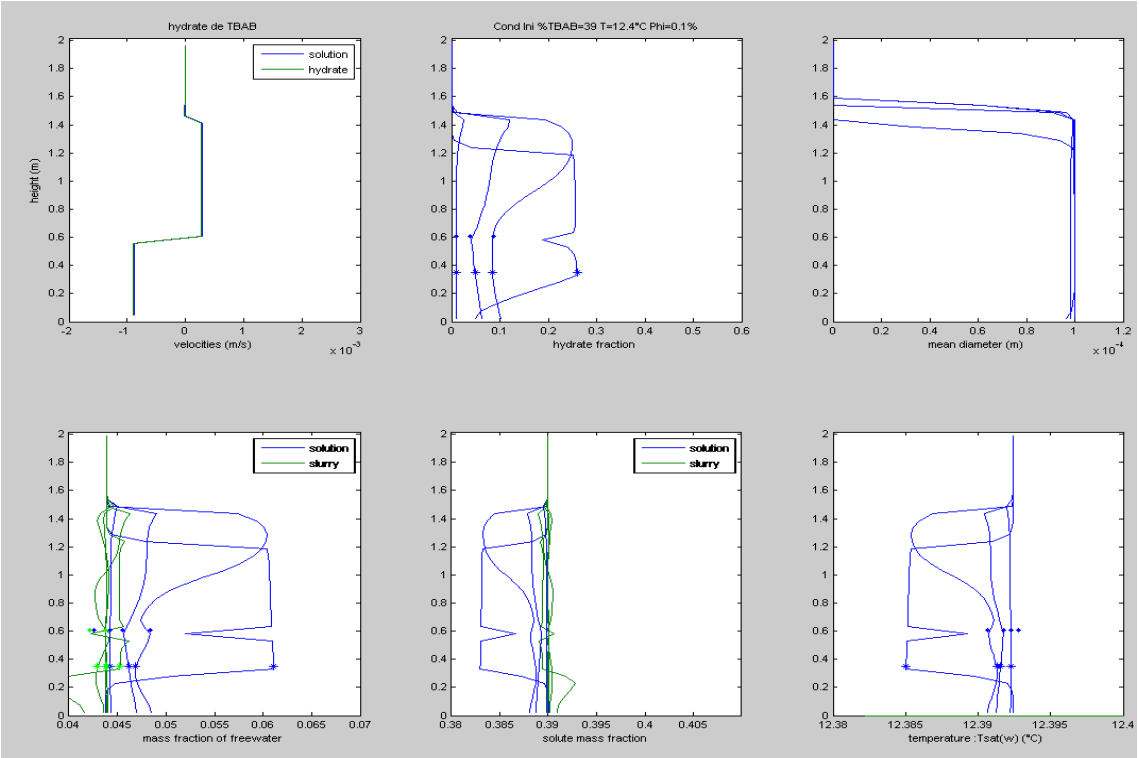


Figure 191 Simulation, caractéristiques du sorbet dans la cuve durant la phase de distribution (génération à 5 m^3/h)

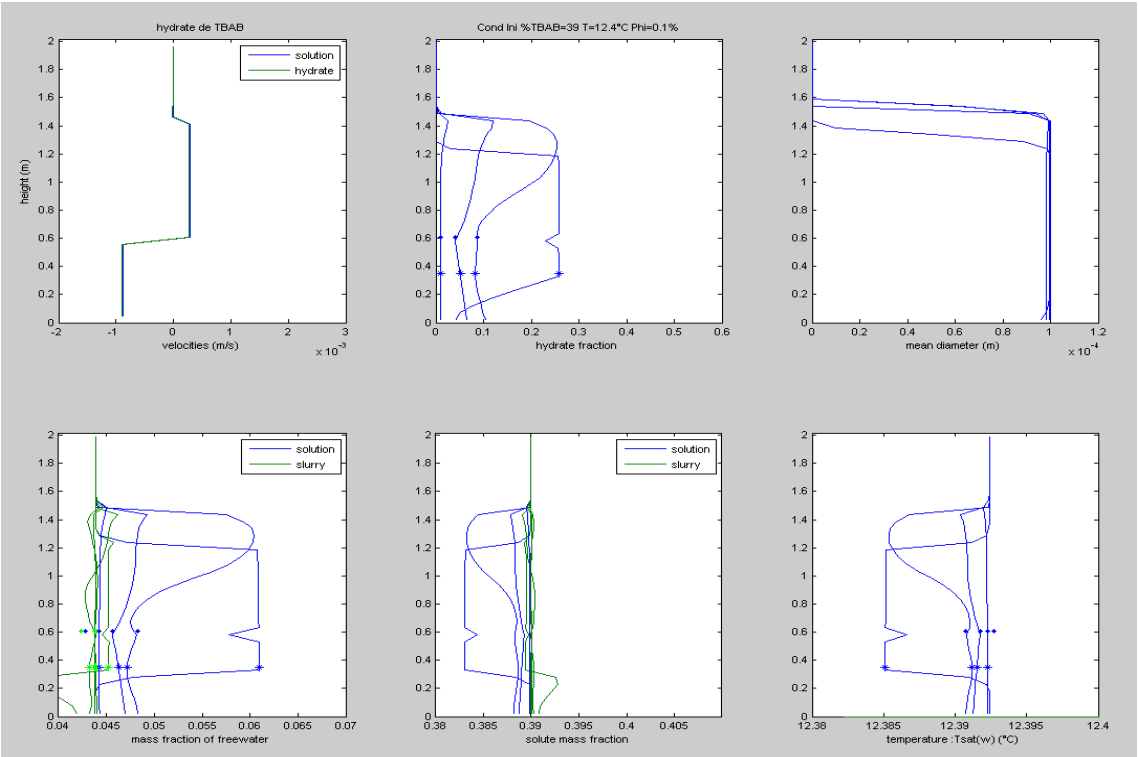


Figure 192 Simulation, caractéristiques du sorbet dans la cuve durant la phase de distribution (génération à 15 m^3/h)

Quelque soit le débit, les graphes des puissances et de stock d'hydrates nous donnent les mêmes résultats que ceux de la Figure 180 (cas de référence à 10 m^3/h).

En revanche, la principale différence que livre la modélisation concerne la différence de fraction massique en hydrates entre l'entrée et la sortie du cristalliseur lors de la phase de génération :

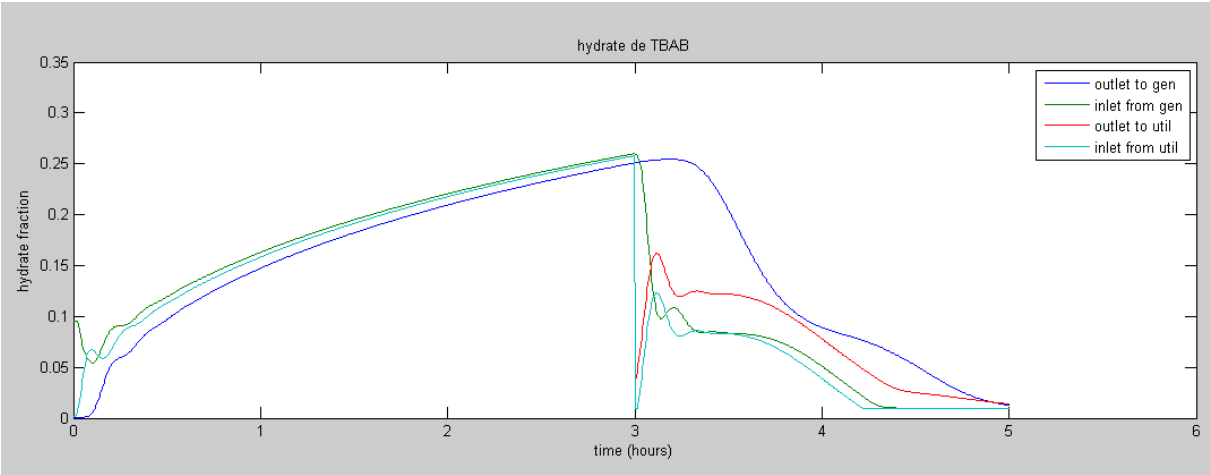


Figure 193 Simulation, fractions d'hydrates (débit de 5 m^3/h en génération)

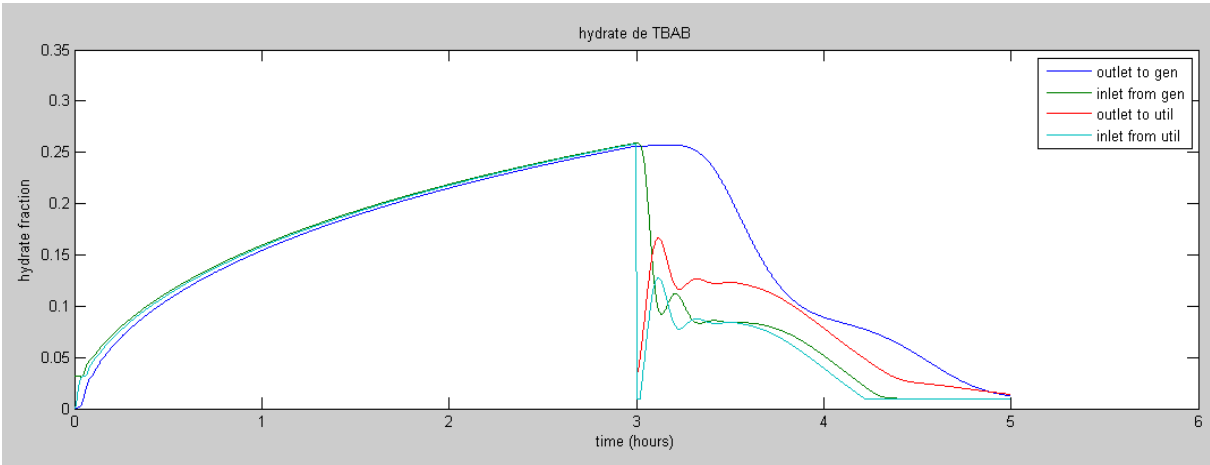


Figure 194 Simulation, fractions d'hydrates (débit de 15 m^3/h en génération)

Comme on pouvait s'y attendre, plus le débit est faible, plus la différence entre la fraction massique d'entrée et de sortie du cristalliseur est importante (courbes « outlet to gen » et « inlet from gen » sur les figures ci-dessus). En outre, si on effectue un zoom sur la première heure de la Figure 193, ces observations vont pouvoir être précisées :

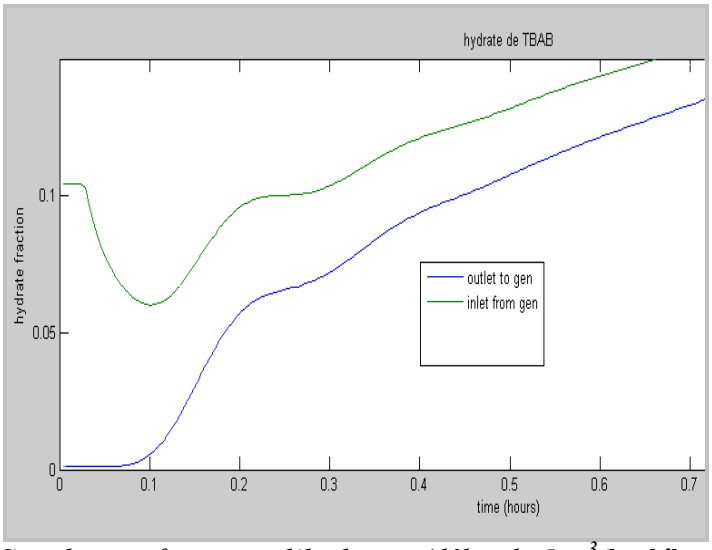


Figure 195 Simulation, fractions d'hydrates (débit de 5 m^3/h, début de génération)

Durant les 3 premières minutes, tandis que la fraction massique en hydrates au niveau de la sortie vers le cristalliseur est nulle (courbe bleue sur la Figure 195), la fraction de retour du cristalliseur est constante. Ceci correspond au fait que durant cette courte période la puissance du générateur est constante (la puissance du générateur est alors maximale et de 30 kW). Ensuite, jusqu'à environ 6 minutes la fraction de sortie vers le cristalliseur est toujours nulle tandis que la puissance diminue. Ceci provoque une baisse de la fraction massique de retour du cristalliseur. Au-delà de 6 minutes de génération, les hydrates commencent à arriver au niveau de la sortie vers le cristalliseur. Les fractions massiques d'entrée et de sortie suivent donc ensuite une évolution croissante presque « parallèle » (pas tout à fait en réalité puisque la puissance du générateur est décroissante).

5.7.4 Influence du « douchage »

La pompe de douchage est destinée à homogénéiser le contenu de la cuve de stockage. Elle est piqué entre les hauteurs h1 (départ) et h6 (retour en haut de la cuve, cf. Figure 179).
Dans la partie ci après, une simulation avec des conditions de génération et d'utilisation similaires à celles utilisées dans la Partie 5.7.1 (cas de référence) va être effectuée. Le débit de la boucle de douchage sera quand à lui pris égal à 2 m^3/h lors des deux phases de fonctionnement.

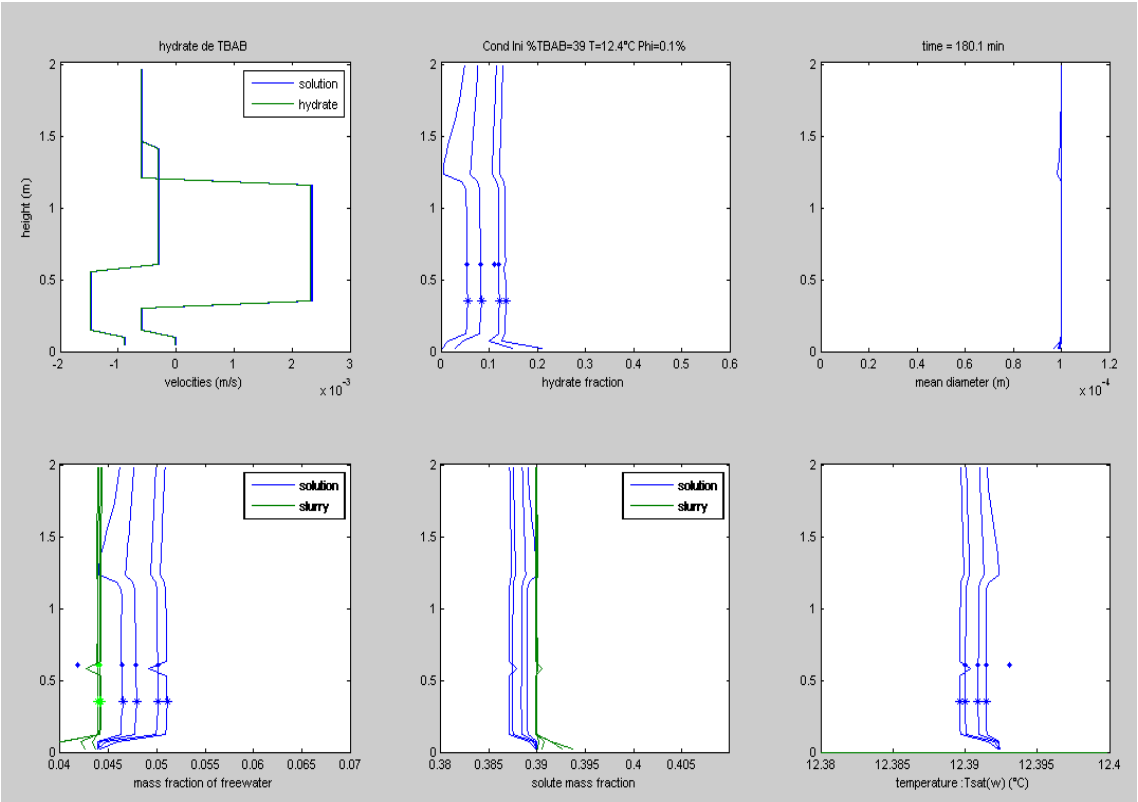


Figure 196 Simulation, caractéristiques du sorbet dans la cuve durant la phase de génération douchée (à 20, 60,140 et 180 min)

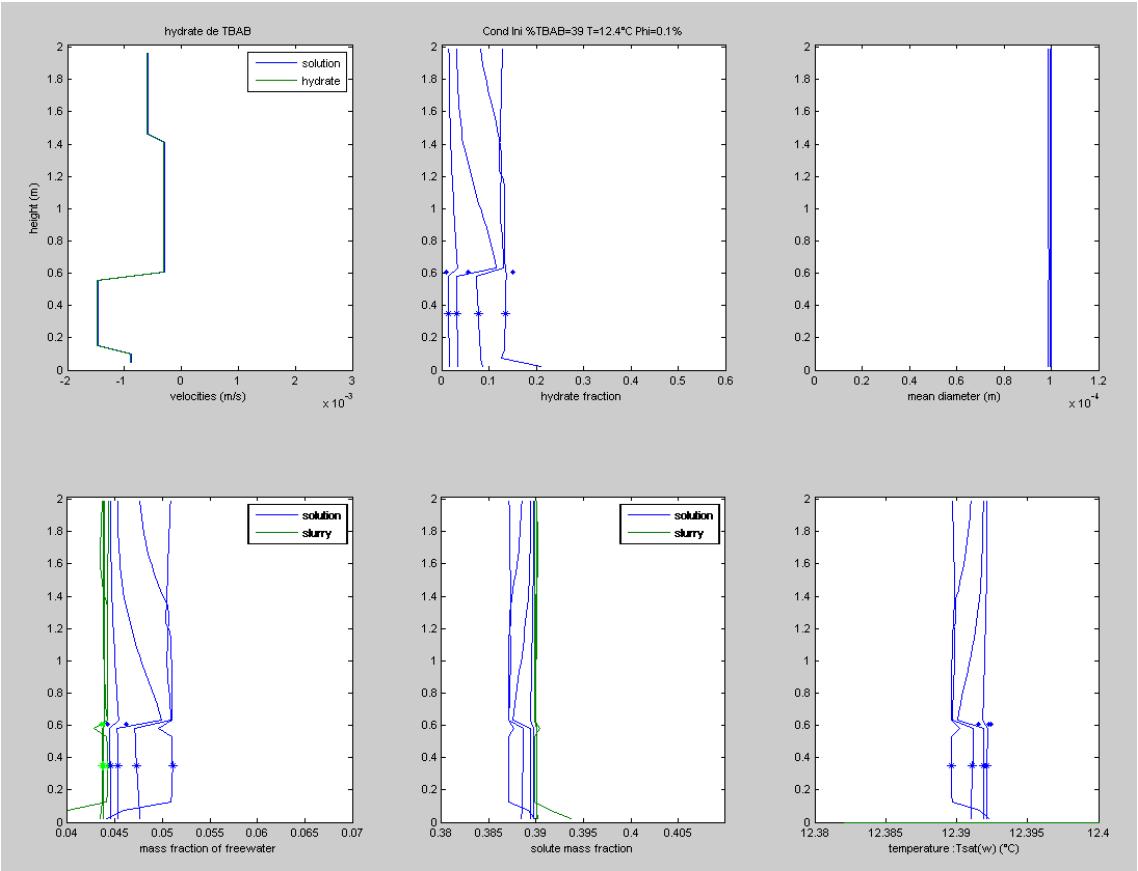


Figure 197 Simulation, caractéristiques du sorbet dans la cuve durant la phase d'utilisation douchée (à 180, 200, 240 et 300 min)

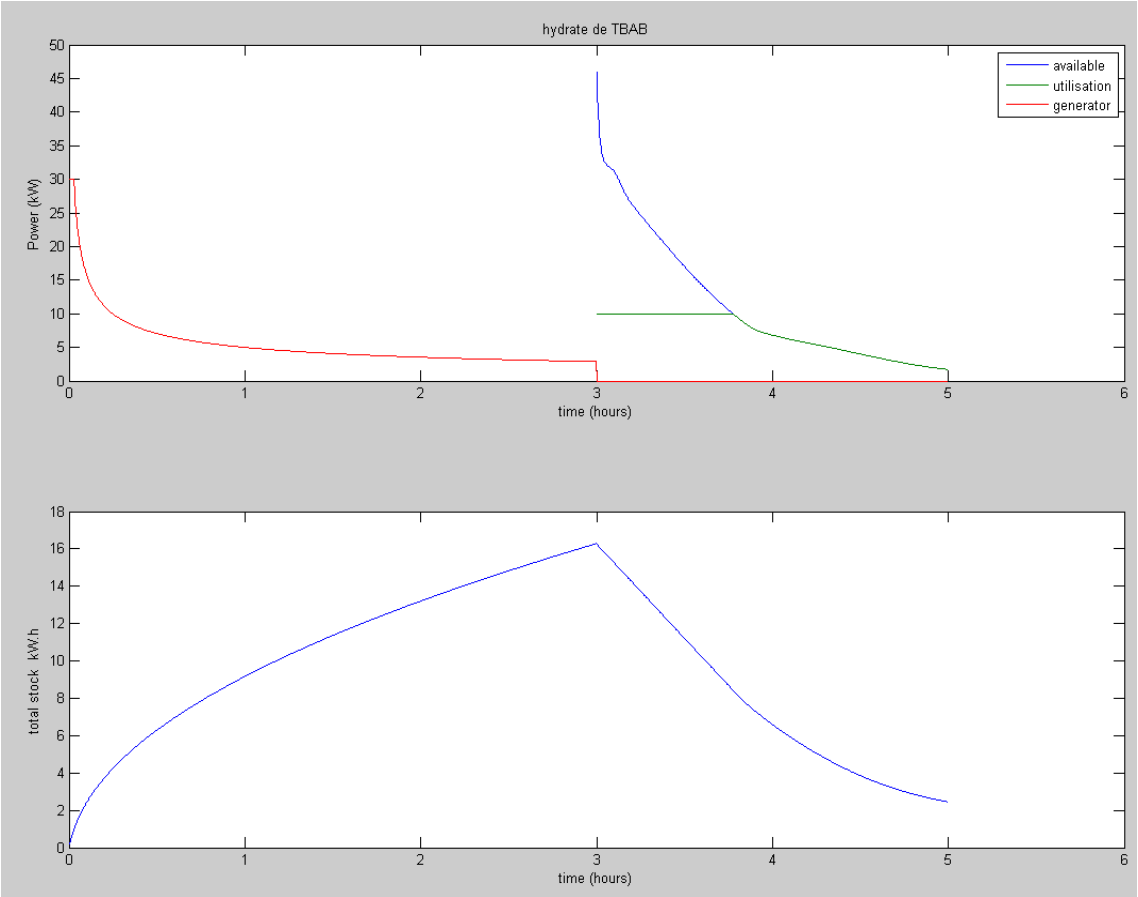


Figure 198 Simulation, puissance et stock d'hydrates avec douchage

On constate que durant la phase de génération (Figure 196), les grandeurs physiques du sorbet sont plus homogènes dans la cuve. En revanche, lors de la phase d'utilisation (Figure 197), la configuration des vitesses (dépendantes des hauteurs de piquage et des débits de la boucle de douchage et de la boucle d'utilisation) provoque un regroupement des hydrates dans le milieu de la cuve. On constate ainsi sur la Figure 198 que la durée de la climatisation à pleine puissance (10 kW) de la boucle d'utilisation est, dans ces conditions opératoires, plus courte que celle qu'on observe sur la Figure 180 dans le cas de référence sans douchage. En effet, les hydrates se trouvant au milieu de la cuve ne sont pas distribués dans la boucle d'utilisation. Cette observation se confirme dans le deuxième graphe de la Figure 198 où l'on voit que tandis que le stock d'hydrates est encore important, la puissance distribuée dans la boucle d'utilisation chute jusqu'à devenir presque nulle bien qu'une quantité d'hydrates est encore présente dans la cuve.

Cet exemple de simulation met en avant un des intérêts de cette modélisation : ce type de résultat permet en effet de rationaliser les démarches expérimentales. On voit ainsi clairement dans cet exemple que pour certains paramètres technologiques et géométriques la fonction de douchage ne présente pas d'intérêt.

5.7.5 Sensibilité du modèle au pas d'espace

Dans toutes les simulations ci-dessus le nombre de pas d'espace « i max » a été pris égal à 40. Il s'agit du nombre de « tranches » qui décomposent la cuve pour la discrétisation des calculs. Il faut donc trouver un bon compromis entre un nombre de pas d'espace trop petit qui ne serait pas représentatif des caractéristiques de la cuve à chaque hauteur et un nombre de pas d'espace trop grand qui engendrerait un temps de calcul trop important. Dans ce qui va suivre, vont être traités en parallèles les résultats fournis par le modèle pour un nombre de pas d'espace de 20 et de 200.

Durant la phase de génération, pour des pas d'espaces de 20 et 200 :

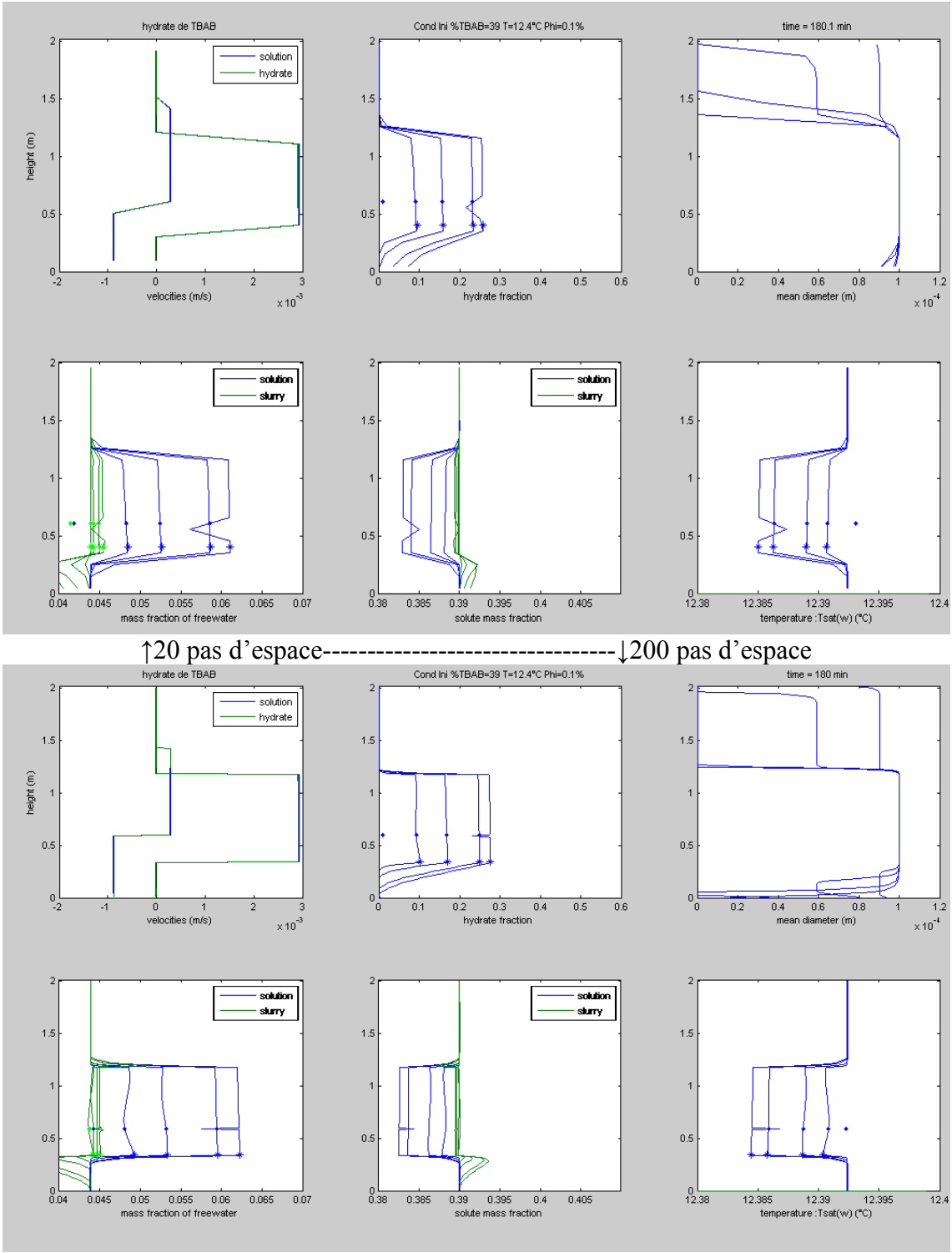
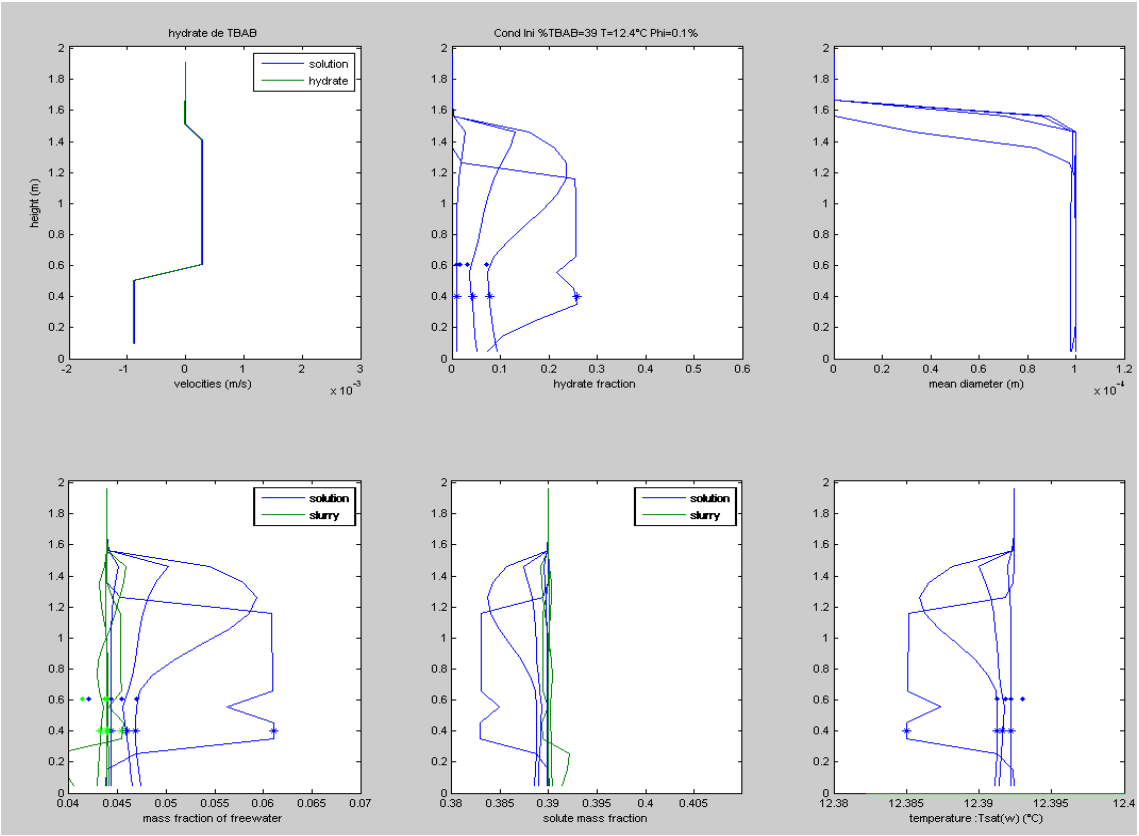


Figure 199 Comparatif de la phase de génération pour des pas d'espace de 20 et 200

On constate que dans le cas où on effectue la simulation avec un pas d'espace plus élevé (200), les transitions sont beaucoup plus franches (horizontales) au niveau des vitesses et des diamètres.

Durant la phase de distribution :



↑20 pas d'espace----------↓200 pas d'espace

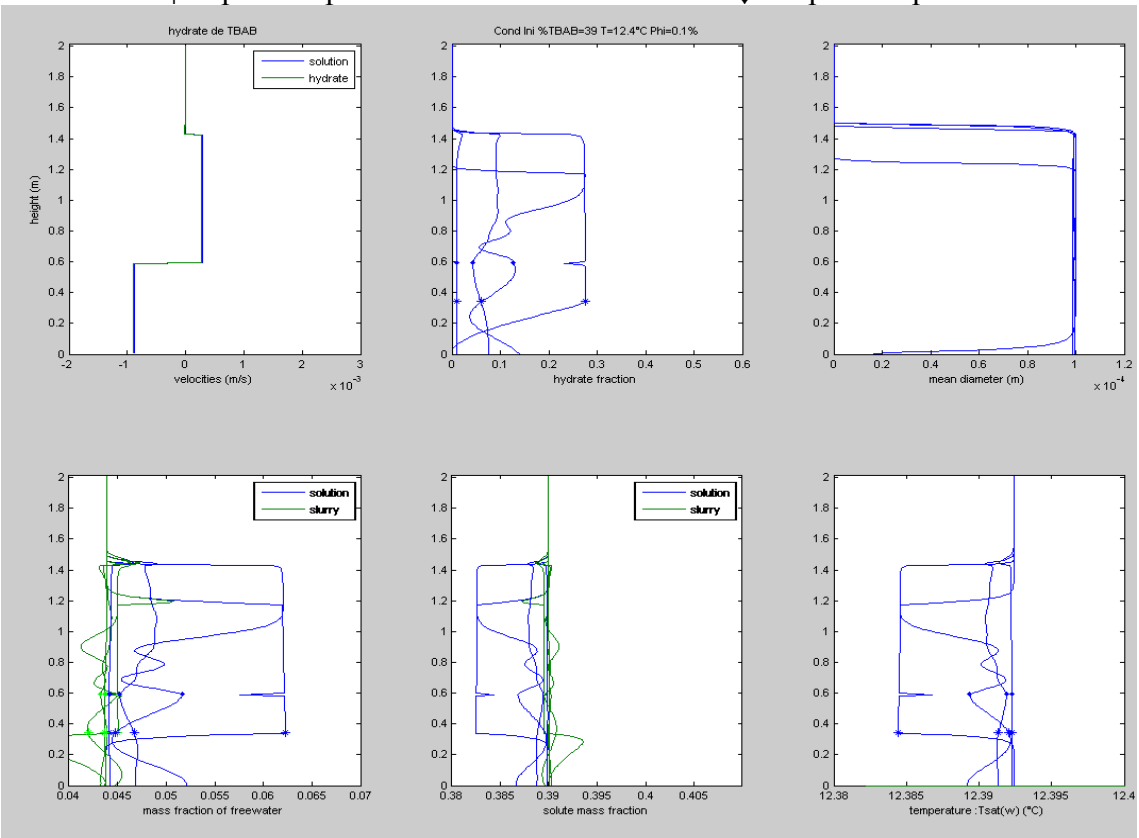
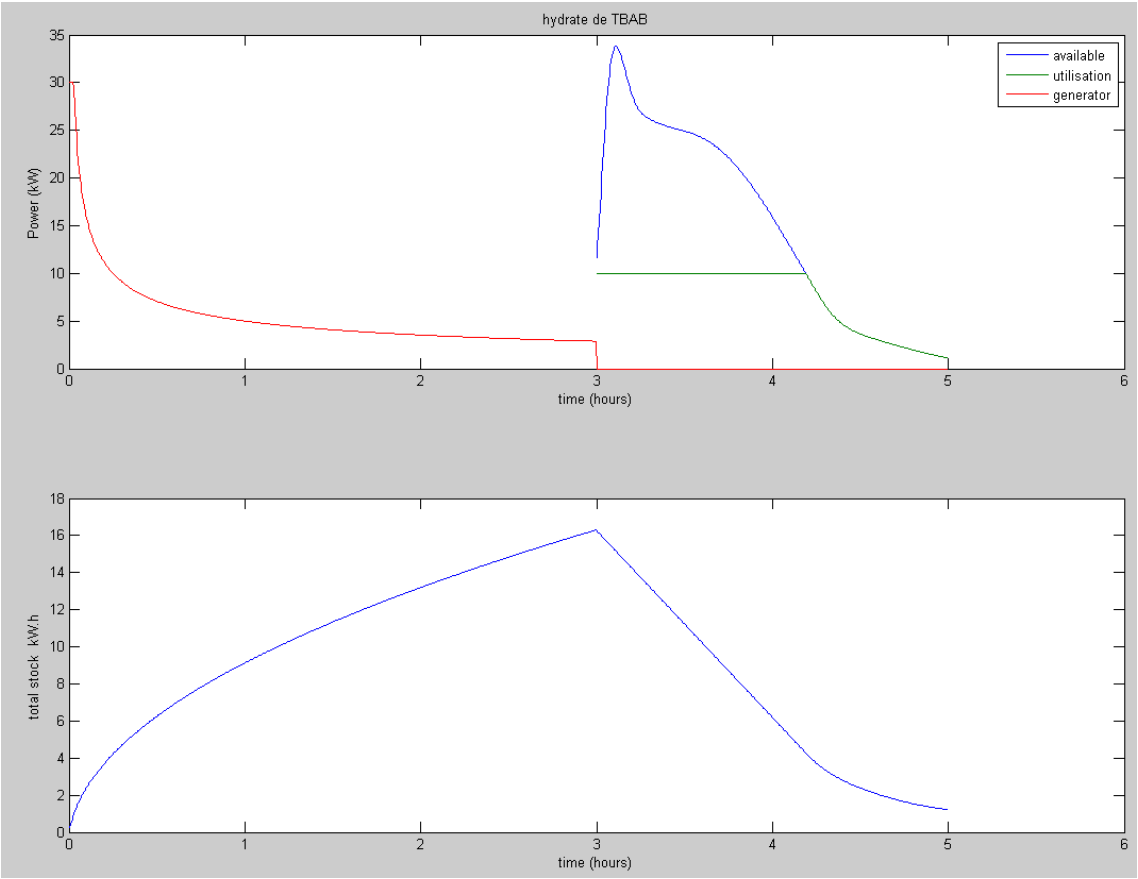
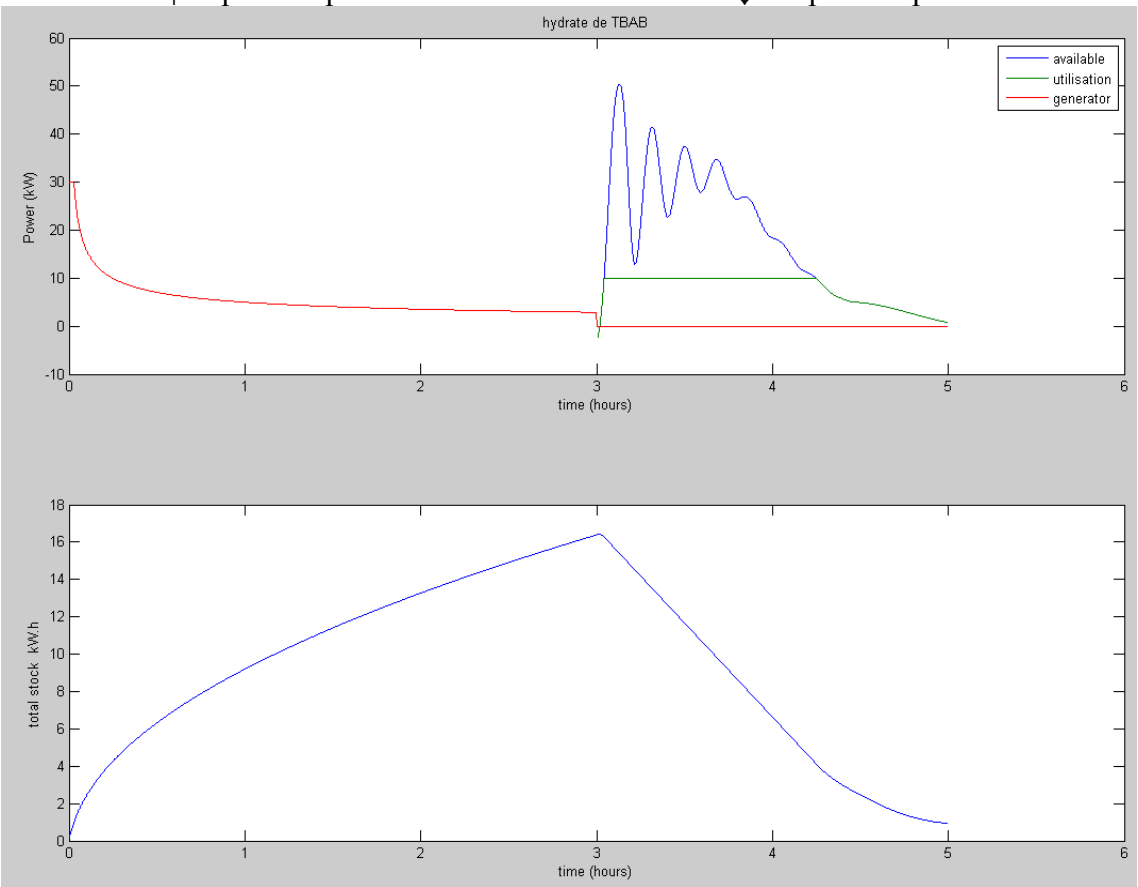


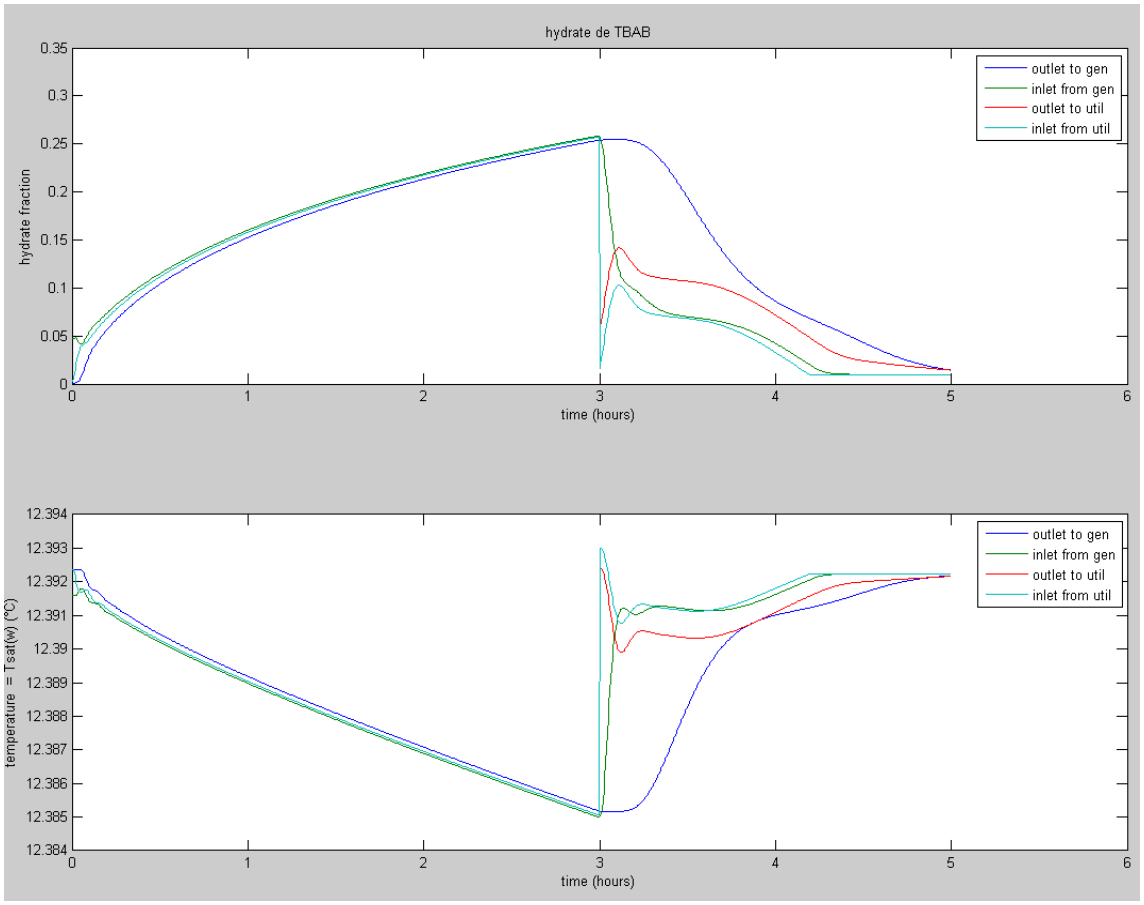
Figure 200 Comparatif de la phase de distribution pour des pas d'espace de 20 et 200

Les mêmes constatations que lors de la phase de génération peuvent ici être faites. Néanmoins, il apparaît que pour un grand nombre de pas d'espace les résultats du modèle ne sont pas très stables. Cette constatation est encore plus flagrante dans les graphes suivants (Figure 201) qui reprennent les caractéristiques du contenu de la cuve en fonction du temps :

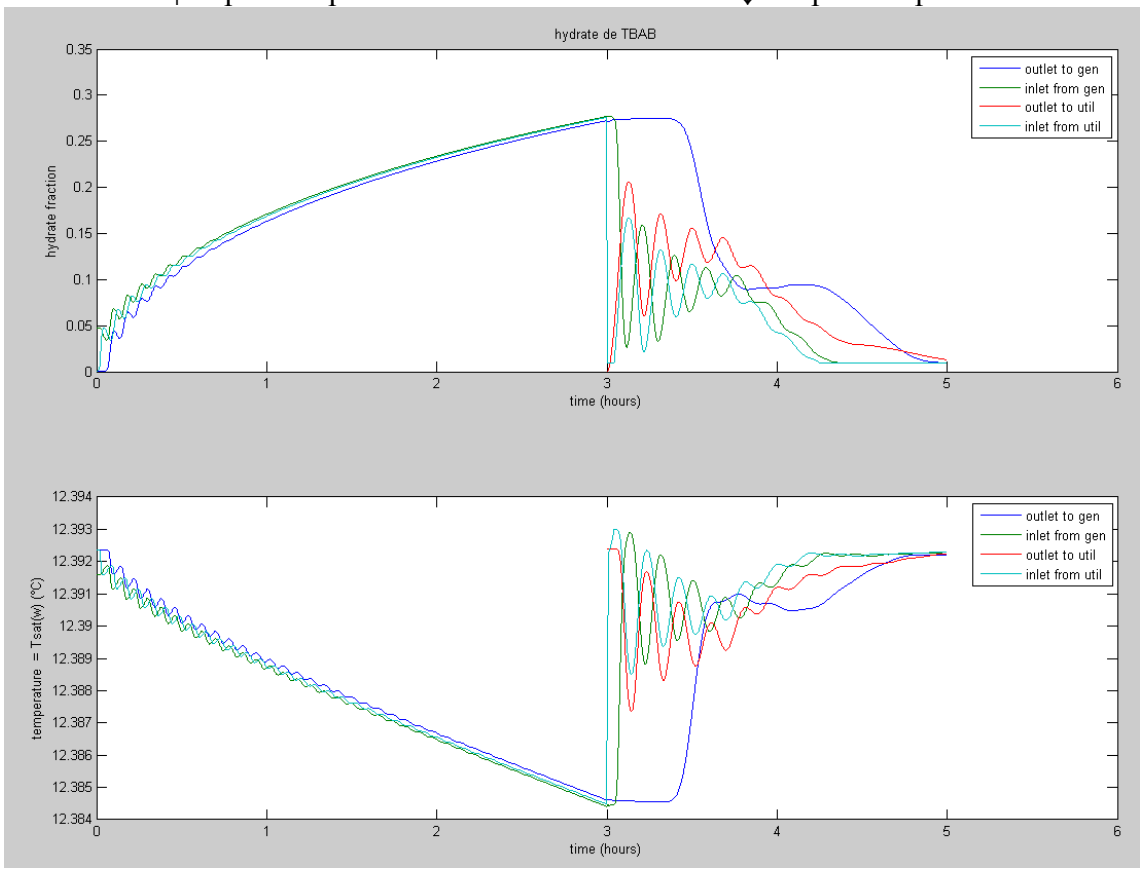


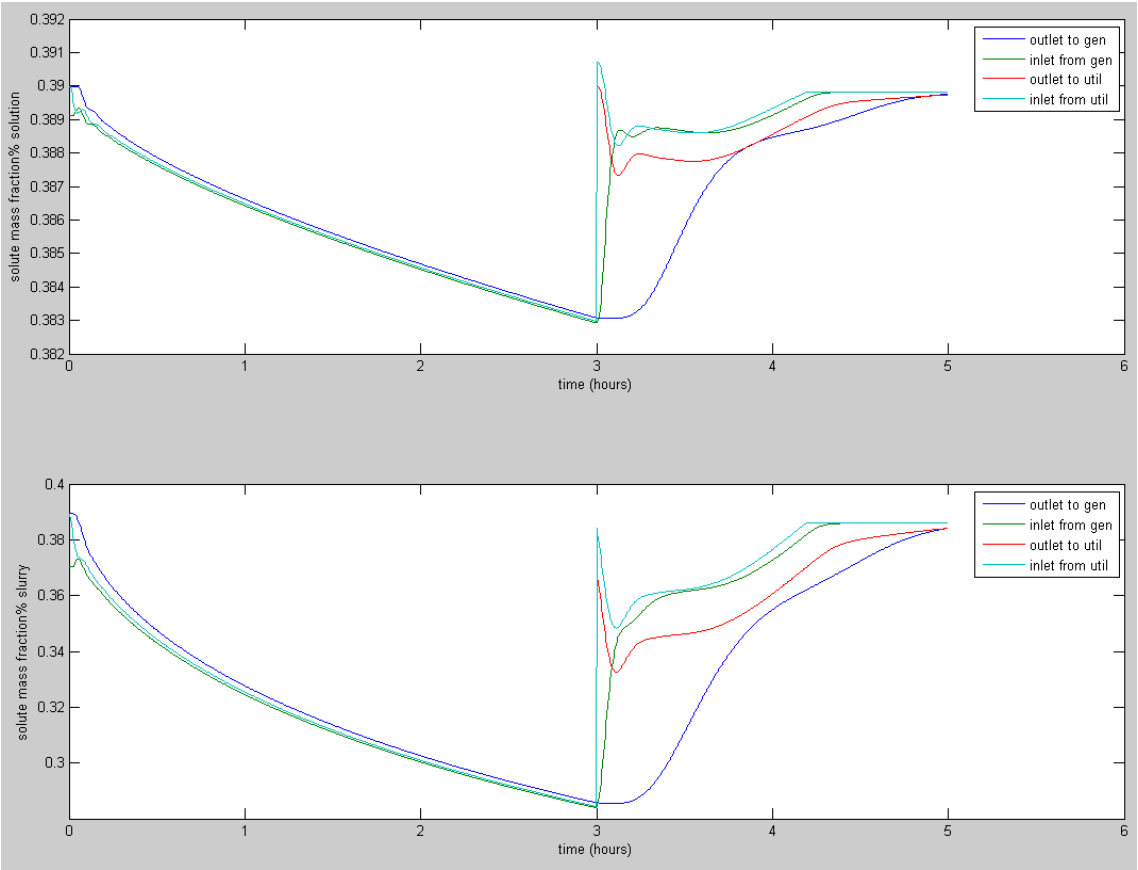
↑20 pas d'espace----------↓200 pas d'espace





↑20 pas d'espace----------↓200 pas d'espace





↑20 pas d'espace----------↓200 pas d'espace

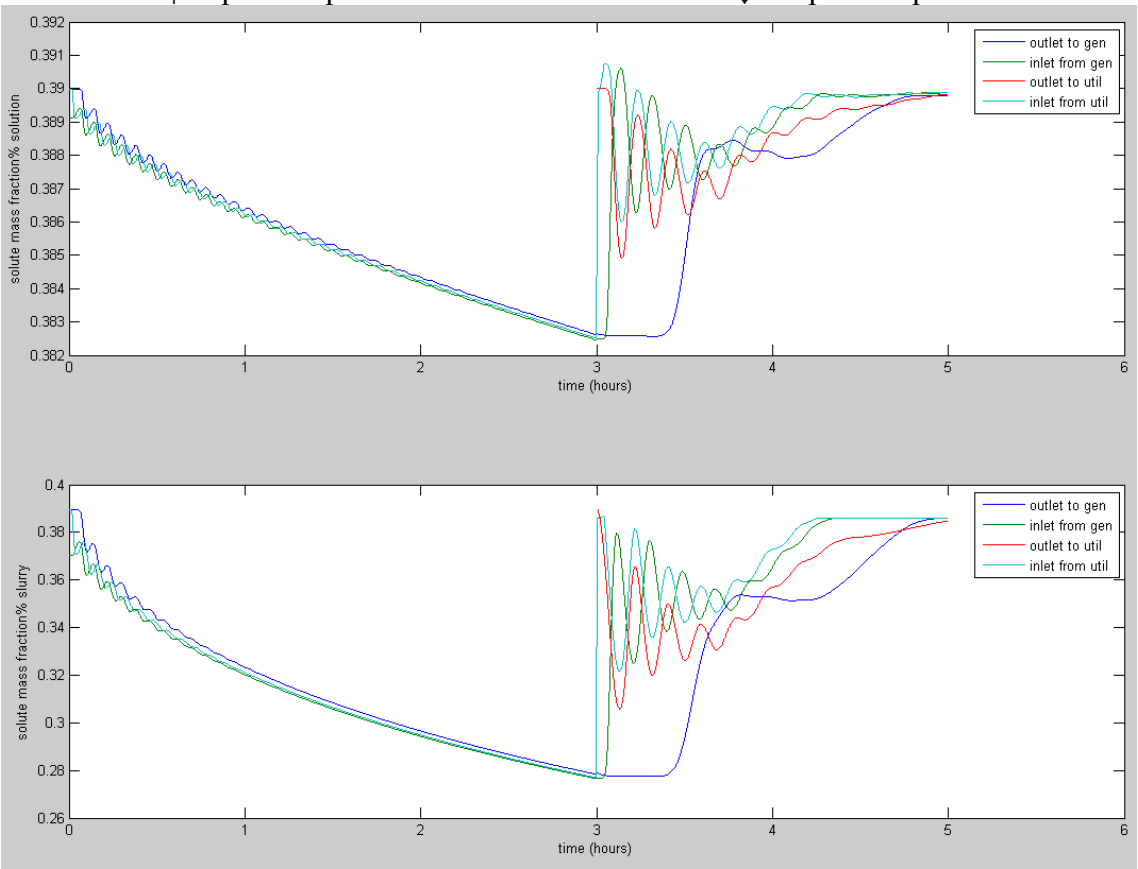


Figure 201 Comparatif des graphes cumulés pour des simulations ayant 20 et 200 pas d'espace

On constate en effet sur ces graphes que pour un trop grand nombre de pas d'espace, le modèle génère des résultats perturbés (plus le nombre de pas d'espace est important, plus ces perturbations sont nombreuses). C'est pour cette raison que nous avons choisi, dans la Partie 5.7.1 et dans les autres cas d'étude, de prendre un nombre de pas d'espace de 40 qui semble être un bon compromis.

5.7.6 Influence des coefficients de diffusion

Dans la Partie 5.7.1 et les autres cas d'étude tous les coefficients de diffusion ont été fixés à 10^{-7} m²/s. L'influence qu'ont ces paramètres sur les résultats du modèle va être vue dans cette partie. Pour cela deux cas sont traités avec des coefficients de diffusion de 10^{-3} et 10^{-12} m²/s :

Durant la phase de génération :

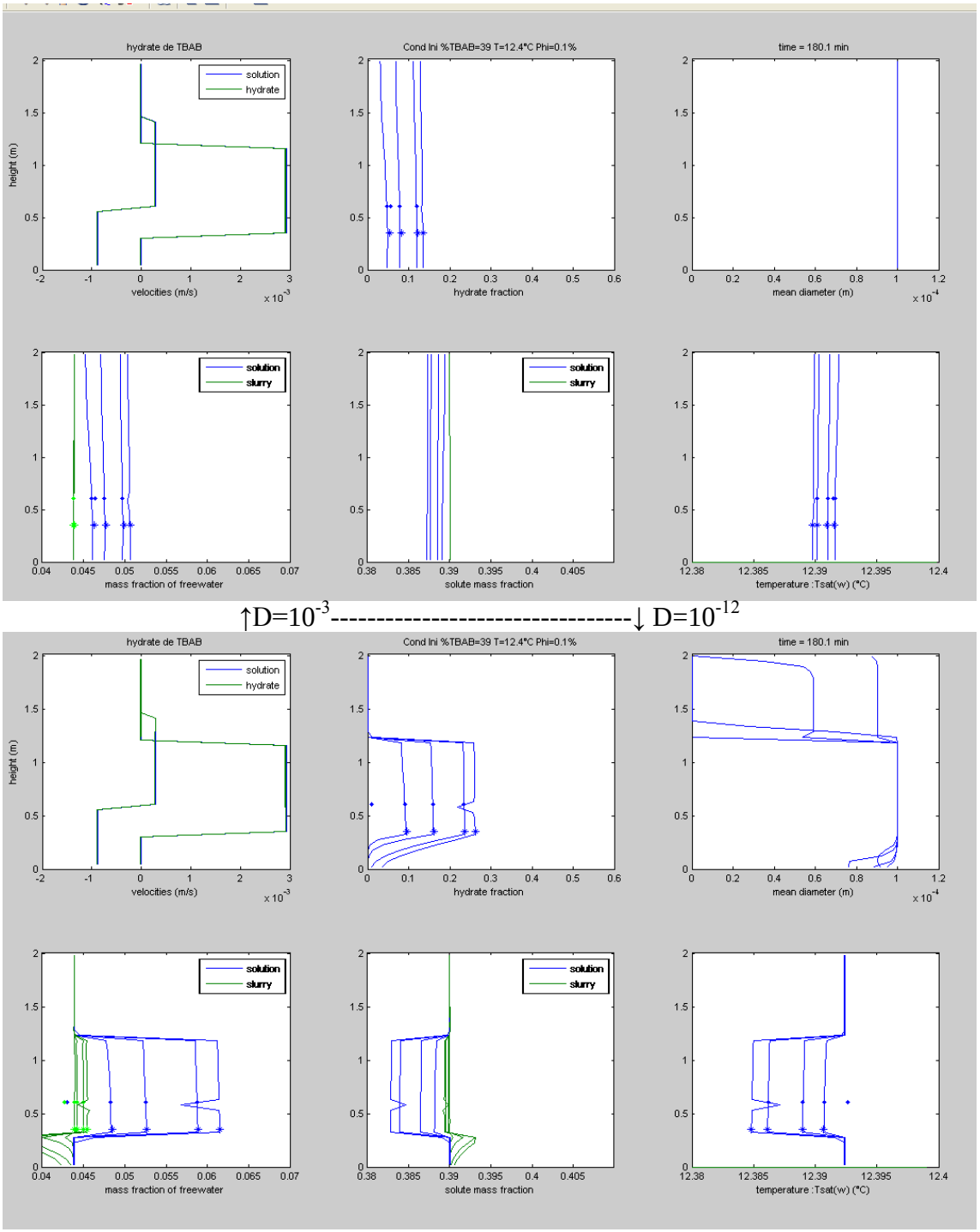


Figure 202 Comparatif de la phase de génération pour des coefficients de diffusion différents

On constate sur la Figure 202 que pour de forts coefficients de diffusion (10^{-3} m²/s), les caractéristiques de la cuve sont homogènes sur toute la hauteur de la cuve. Pour des coefficients de diffusion faibles (10^{-12} m²/s) les phénomènes de stratifications sont mieux mis en avant et semblent mieux correspondre à la réalité (BEL, 1996).

Durant la phase de distribution :

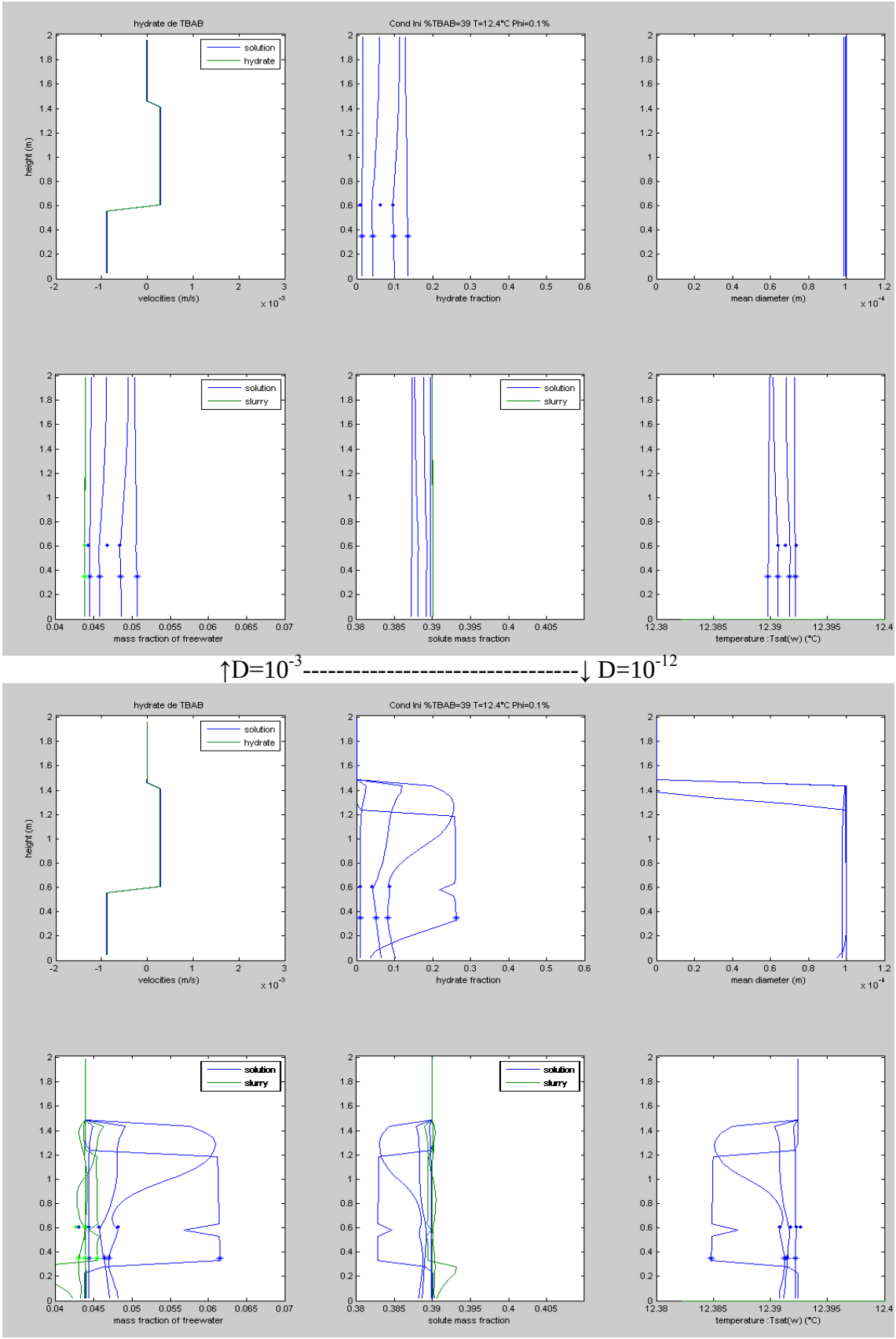
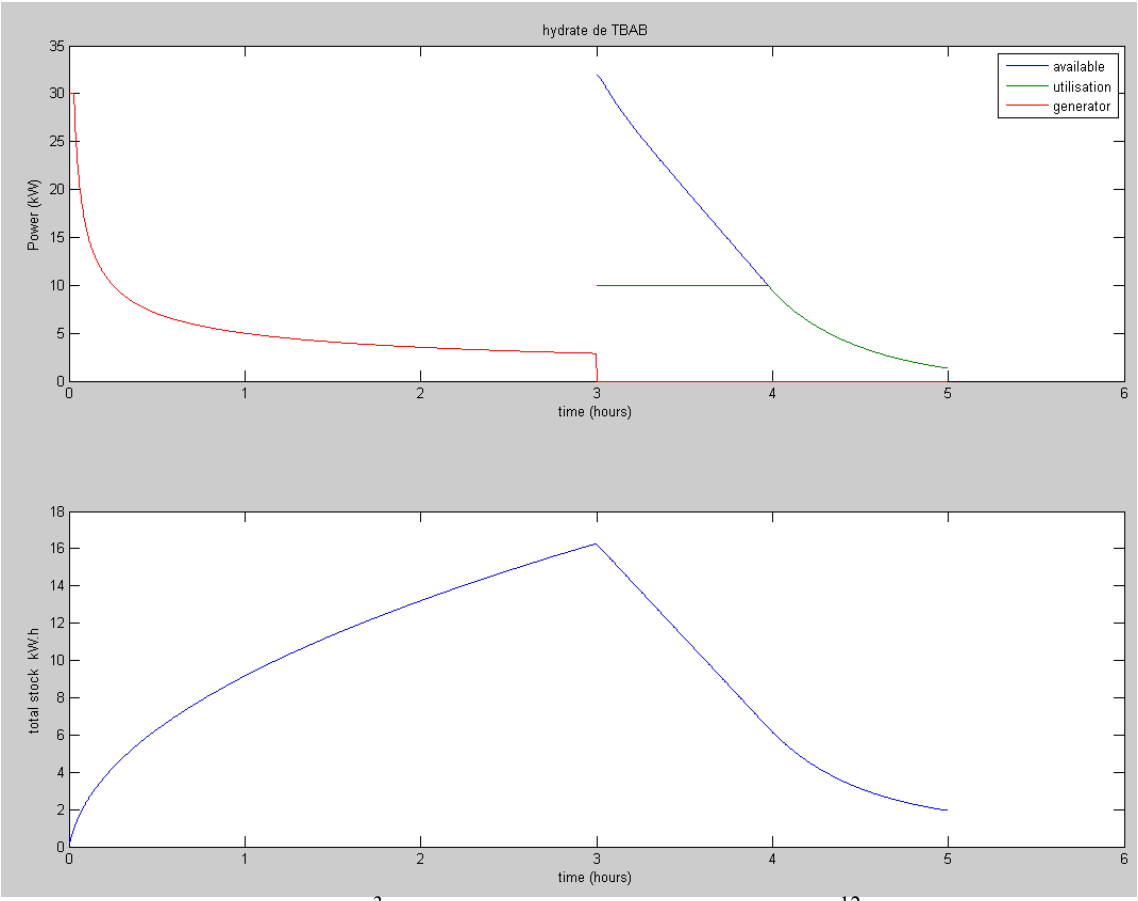


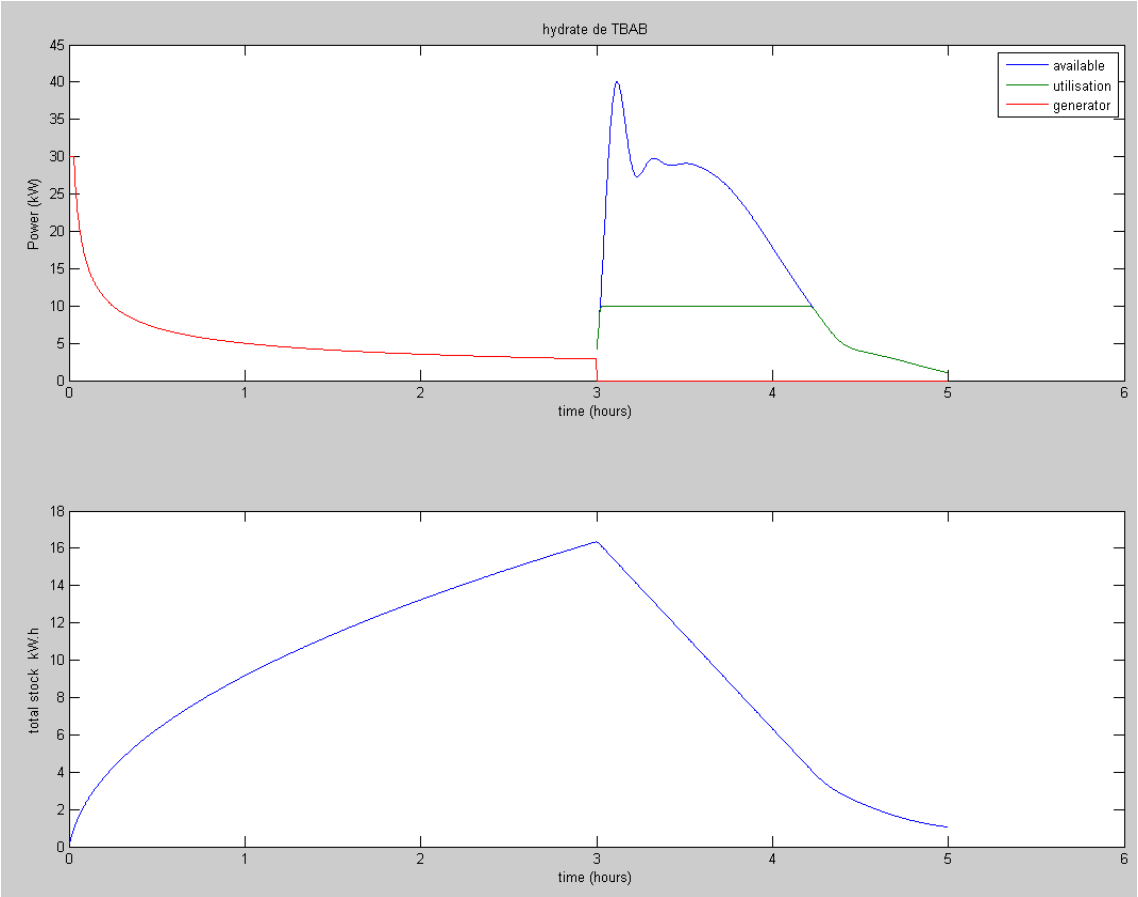
Figure 203 Comparatif de la phase de distribution pour des coefficients de diffusion différents

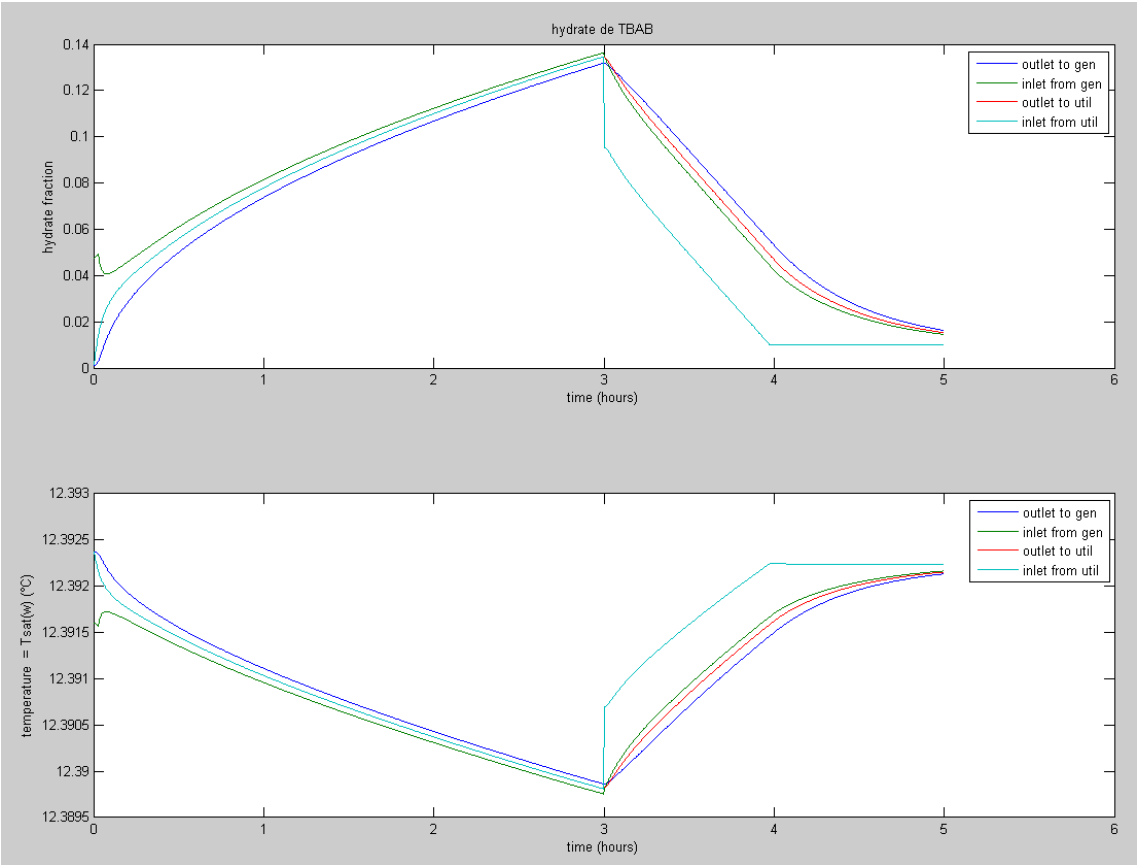
Les mêmes observations peuvent ici être faites que lors de la phase de génération : pour de trop forts coefficients de diffusion le contenu de la cuve est quasi-homogène sur toute la hauteur de la cuve.

Les graphiques de la Figure 204 reprennent les caractéristiques du contenu de la cuve en fonction du temps pour les deux valeurs des coefficients de diffusion :

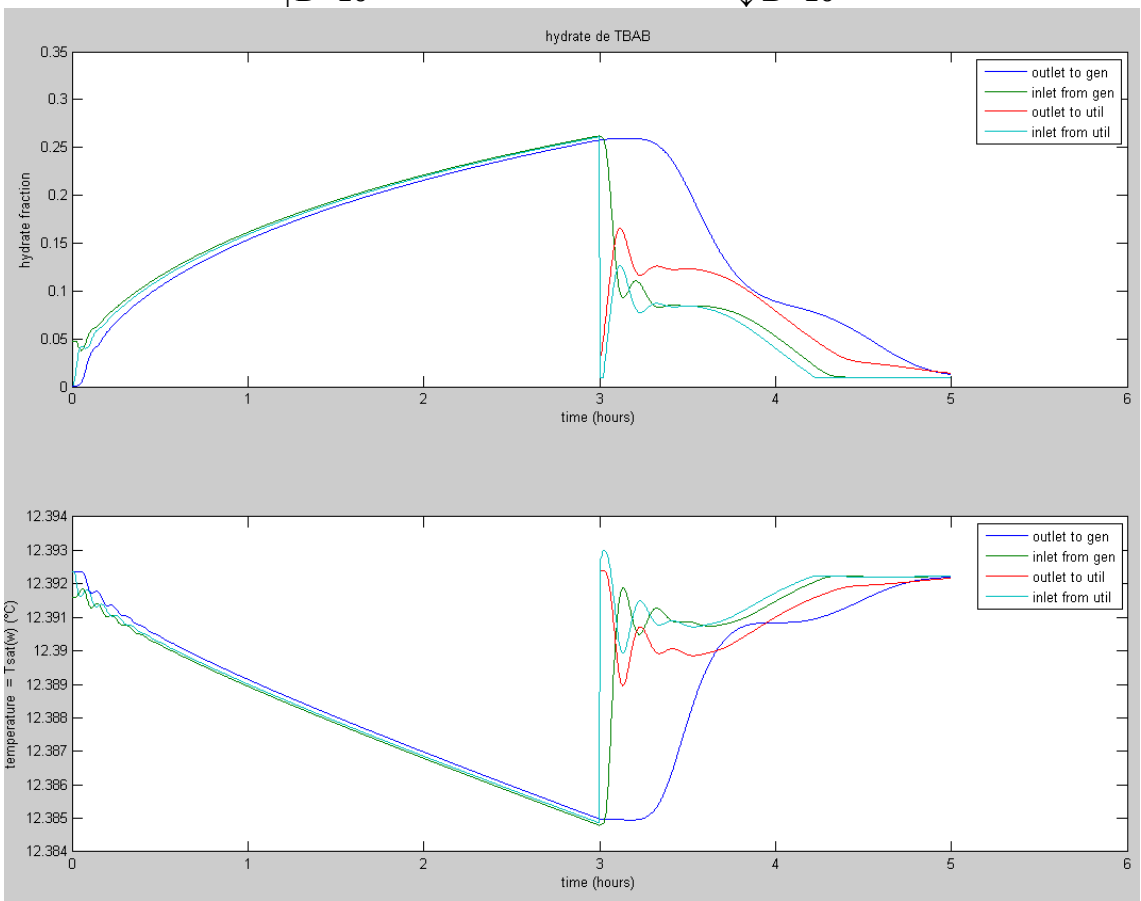

hydrate de TBAB
available
utilisation
generator
Power (kW)
time (hours)
total stock kW.h
time (hours)

↑D=10^{-3}----------↓ D=10^{-12}


hydrate de TBAB
available
utilisation
generator
Power (kW)
time (hours)
total stock kW.h
time (hours)


hydrate de TBAB
hydrate fraction
time (hours)
outlet to gen
inlet from gen
outlet to util
inlet from util
temperature = Tsat(w) (°C)
time (hours)
outlet to gen
inlet from gen
outlet to util
inlet from util

↑D=10^{-3}----------↓ D=10^{-12}


hydrate de TBAB
hydrate fraction
time (hours)
outlet to gen
inlet from gen
outlet to util
inlet from util
temperature = Tsat(w) (°C)
time (hours)
outlet to gen
inlet from gen
outlet to util
inlet from util

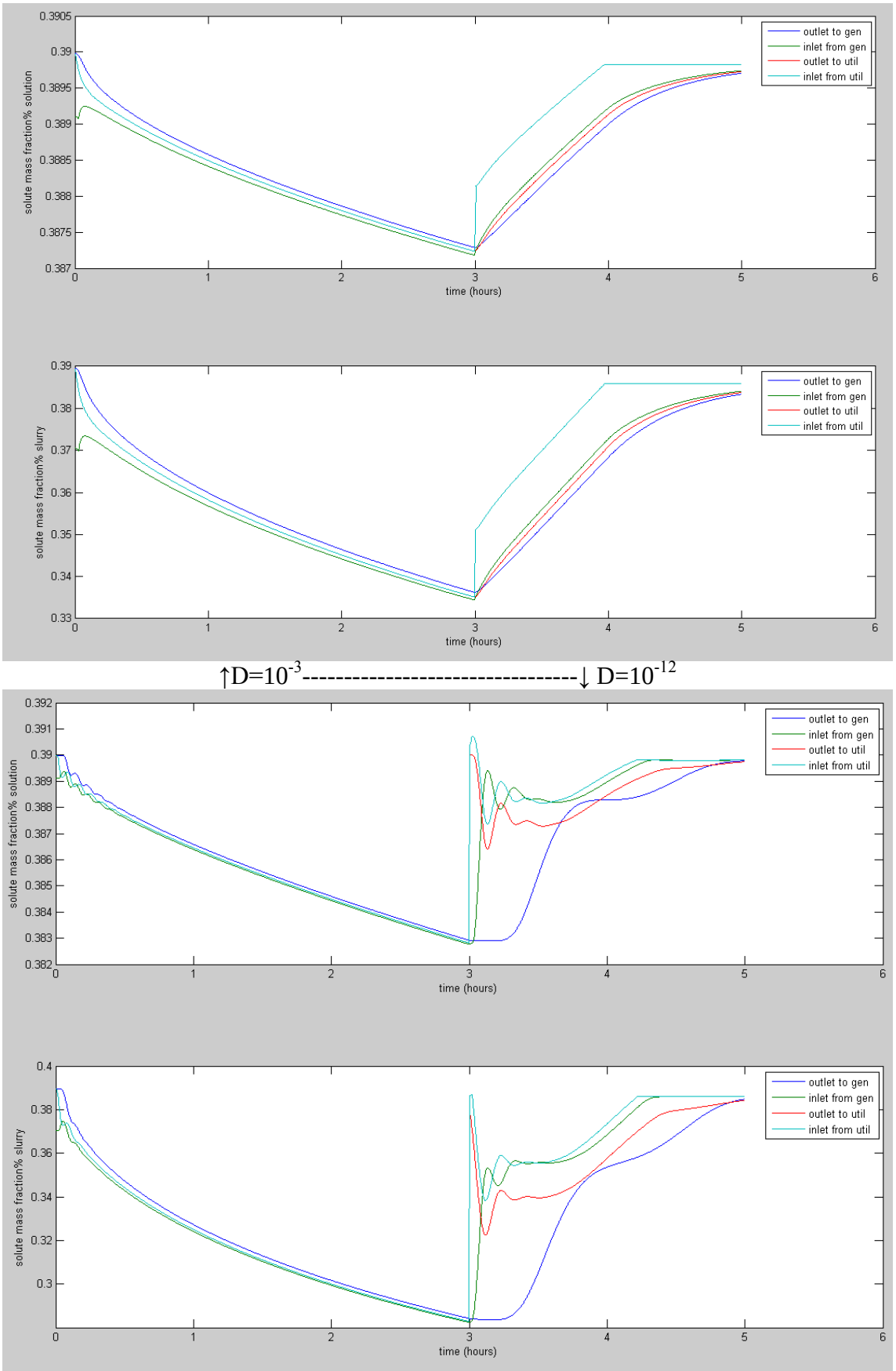


Figure 204 Comparatif des graphes cumulés pour des simulations ayant des coefficients de diffusion différents

Les mêmes constations que précédemment peuvent être faites. On remarque toutefois sur la Figure 204 que pour de très faibles coefficients de diffusion on observe des phénomènes de perturbation similaires à ceux observé dans la Partie 5.7.5 lorsque le pas d'espace est trop grand. C'est pour cette raison qu'ont été choisis dans nos approches des coefficients de diffusion de 10^{-7} m²/s qui semblent présenter un bon compromis.

Lorsque la boucle primaire sera asservie et que la boucle de génération sera en mesure de produire une quantité d'hydrates plus importante (cf. Partie 4.3), nous espérons pouvoir affiner la calibration du modèle notamment grâce à l'échantillonneur pneumatique (cf. Partie 4.3.5).

5.7.7 Influence de la taille des particules d'hydrate générées

La taille des hydrates générés dans la sorbetière n'a pas été mesurée. Comme énoncé dans la Partie 5.5.2, les données de M. Darbouret (DARBOURET, 2005) ont été utilisées pour renseigner un diamètre moyen d'hydrates générés de 100 µm dans les modélisations qui précèdent cette partie.
Ici, l'influence de la taille des hydrates générés sur les résultats du modèle va être visualisée. Pour cela les deux modélisations qui vont suivre ont été faites pour des tailles de 40 µm (ce qui correspond à la valeur mesurée par la société JFE, OGOSHI, 2010) et de 1000 µm :

Durant la phase de génération, pour des diamètres d'hydrates générés de 40 et 1000 µm :

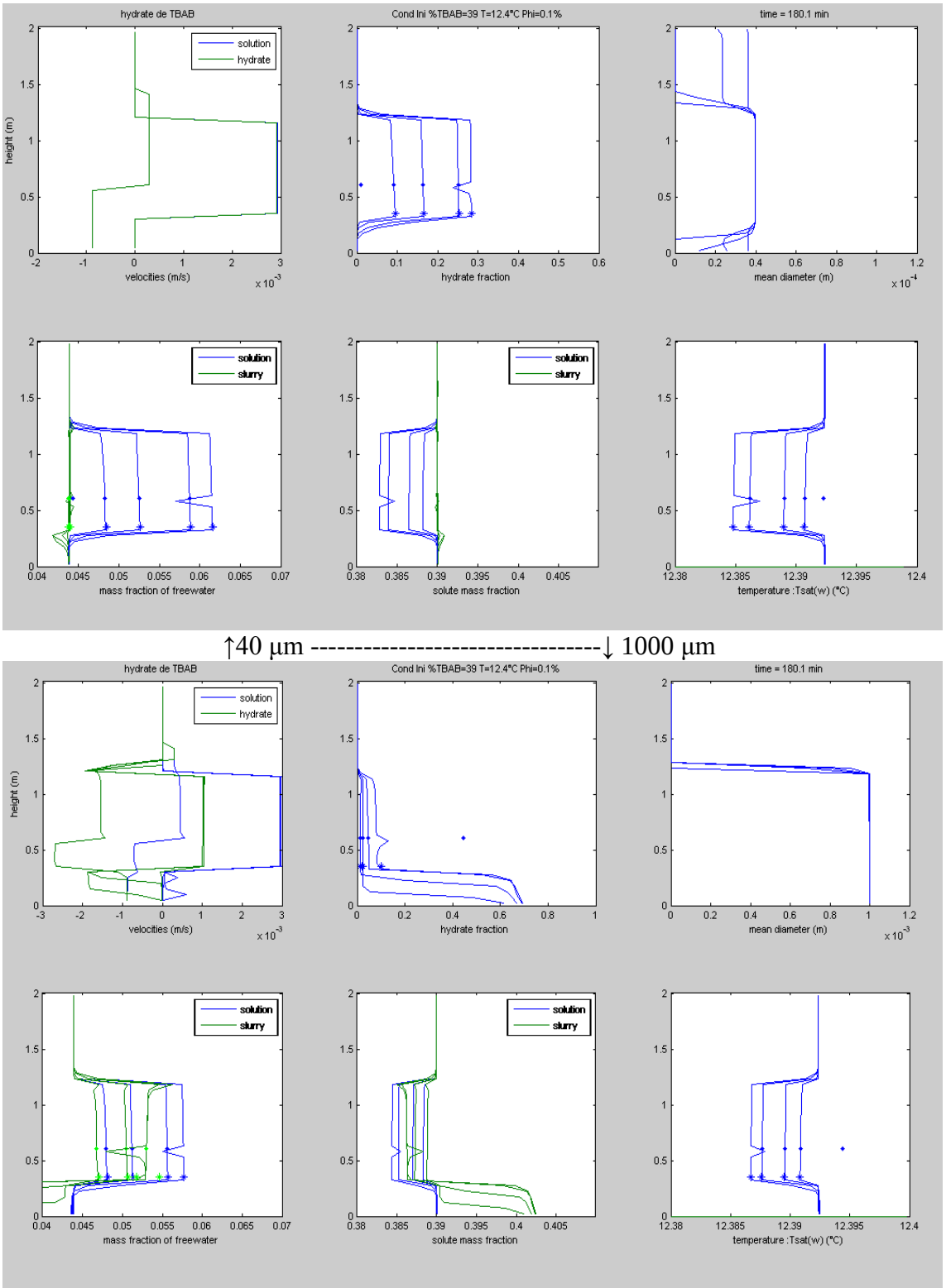


Figure 205 Comparatif de la phase de génération pour des diamètres d'hydrates générés différents

Pour des hydrates générés de 40 µm (partie supérieure de la Figure 205) il y a assez peu de différences avec les résultats effectués dans la Partie 5.7.1 avec des hydrates générés de 100 µm (cf. Figure 182).

En revanche, pour des hydrates générés beaucoup plus gros (1000 µm, graphiques inférieurs de la Figure 205), les différences sont significatives : les hydrates étant plus gros, on observe

que la sédimentation vers le bas de la cuve est beaucoup plus importante et que le phénomène de diffusion des hydrates est négligeable dans ce cas (il n'y a presque aucun hydrate au dessus de la zone de génération. La différence entre la vitesse de la solution et celle des hydrates est également beaucoup plus importante comme on pouvait s'y attendre pour des particules plus grosses (loi de Stokes).

Durant la phase de distribution :

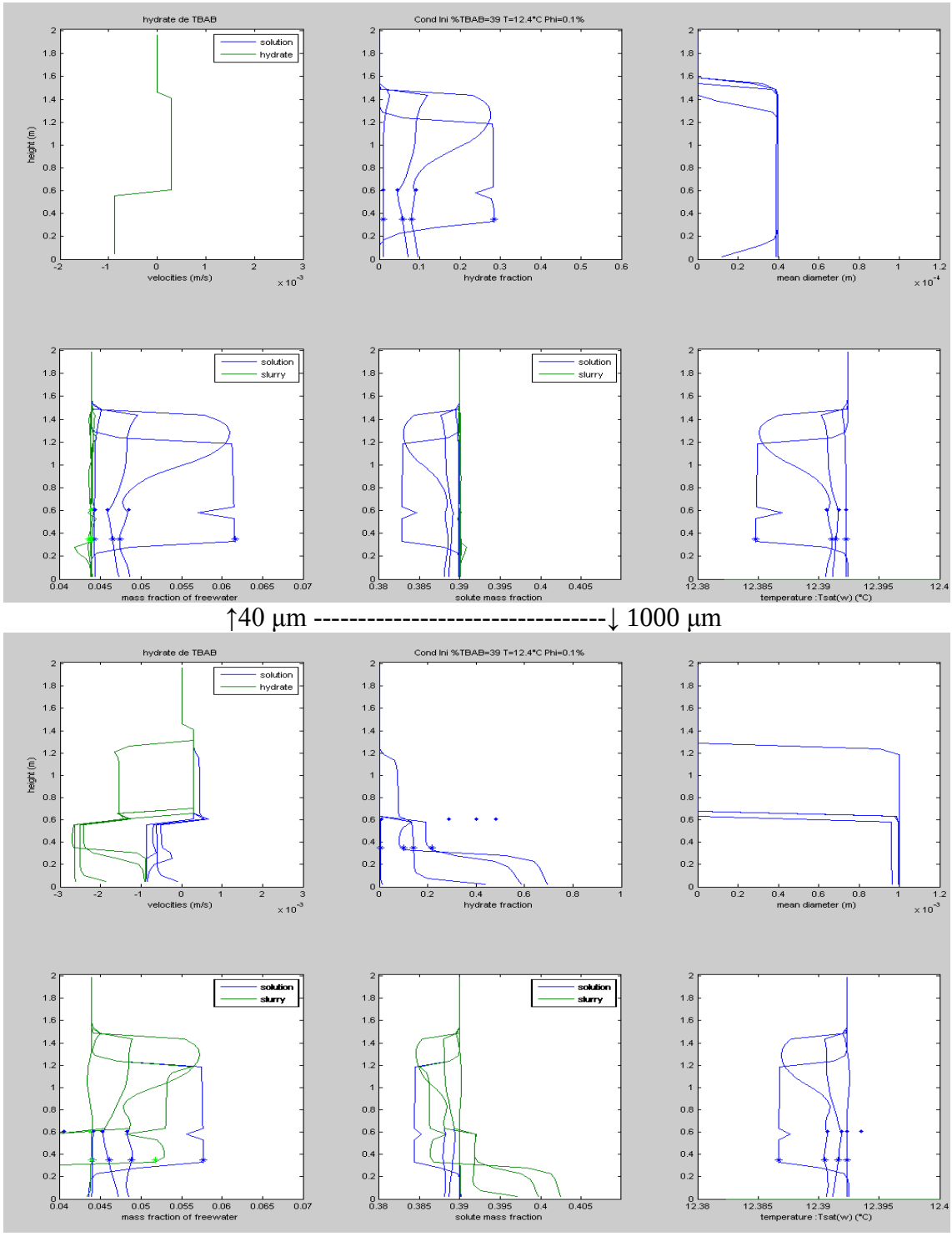
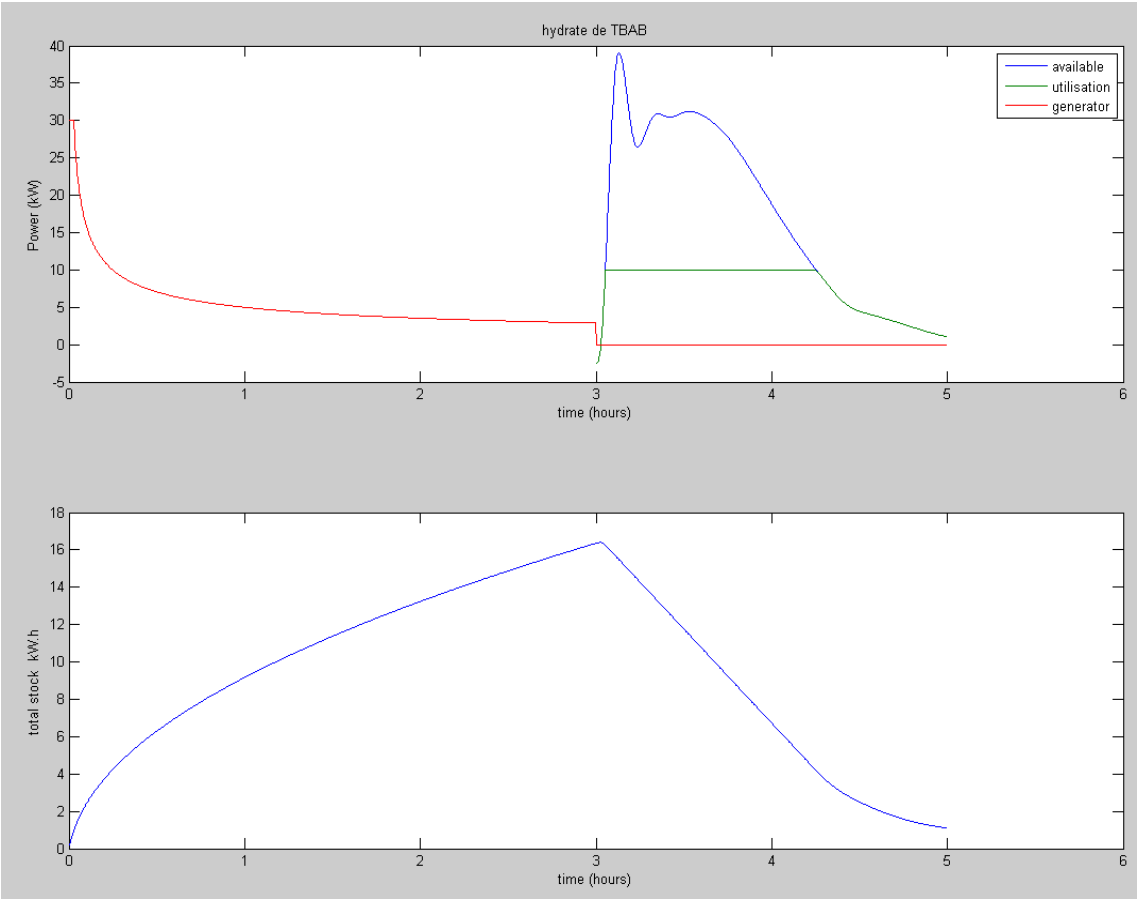
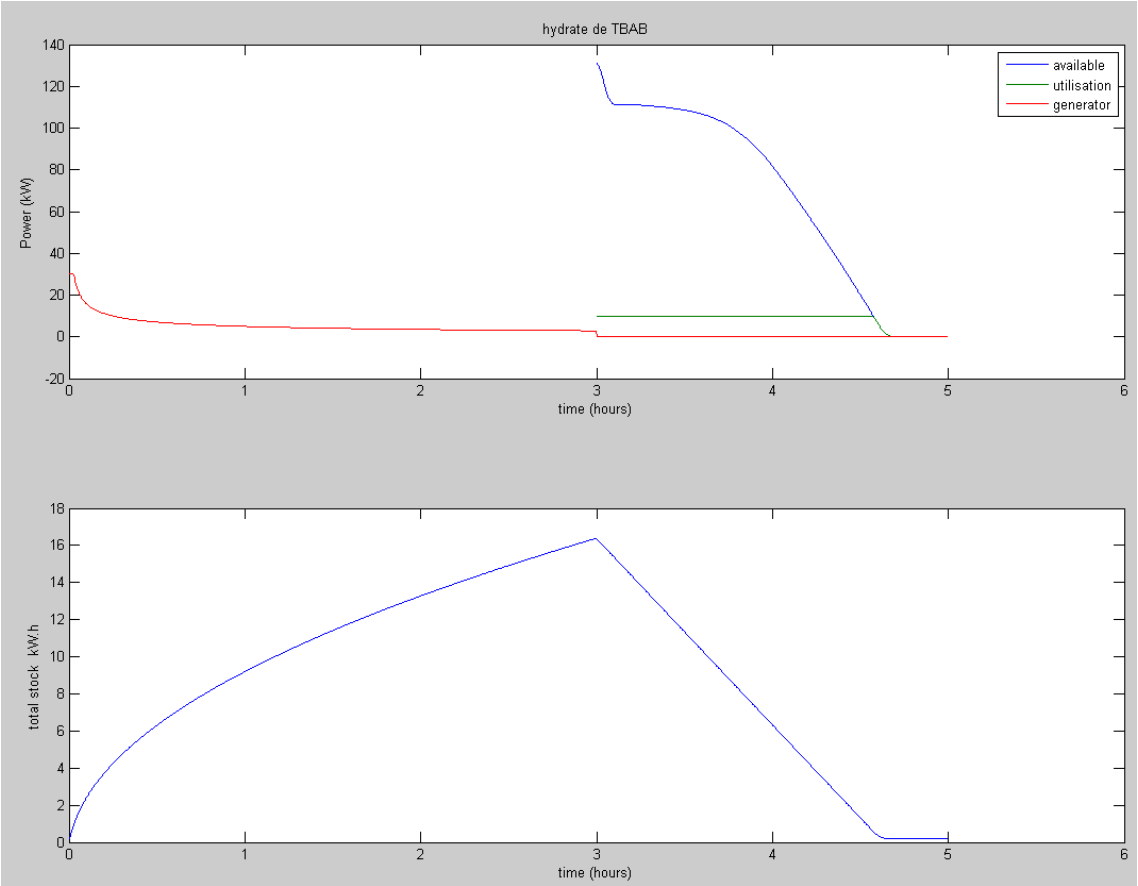


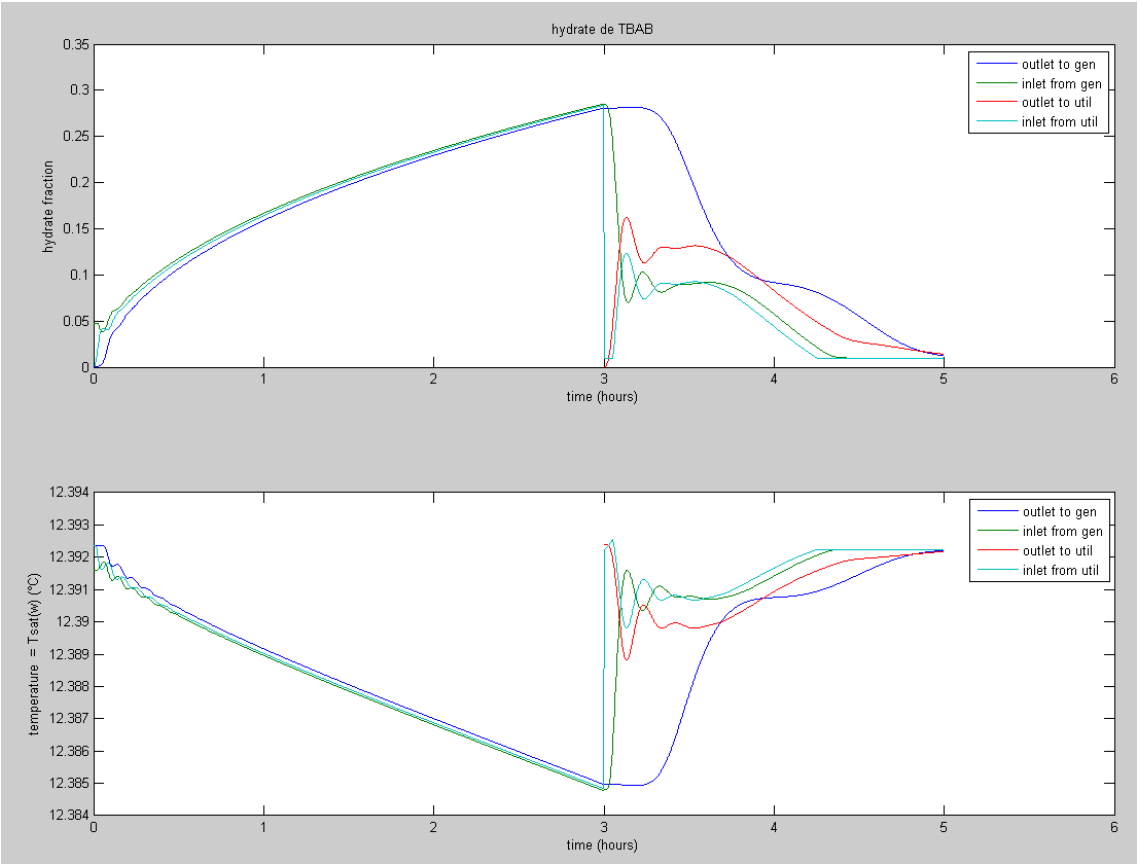
Figure 206 Comparatif de la phase de distribution pour des diamètres d'hydrates générés différents

La phase de distribution, pour des hydrates générés de 40 µm, est également assez similaire à celle observée sur le cas de référence (Figure 184) pour des hydrates générés de 100 µm.
Pour des hydrates générés de 1000 µm (partie inférieure de la Figure 206), les hydrates se trouvent concentrés en fond de cuve lors du démarrage de la boucle de distribution. Cela va avoir les conséquences visibles dans les graphiques de la Figure 207 représentant les différentes variables au fil du temps :

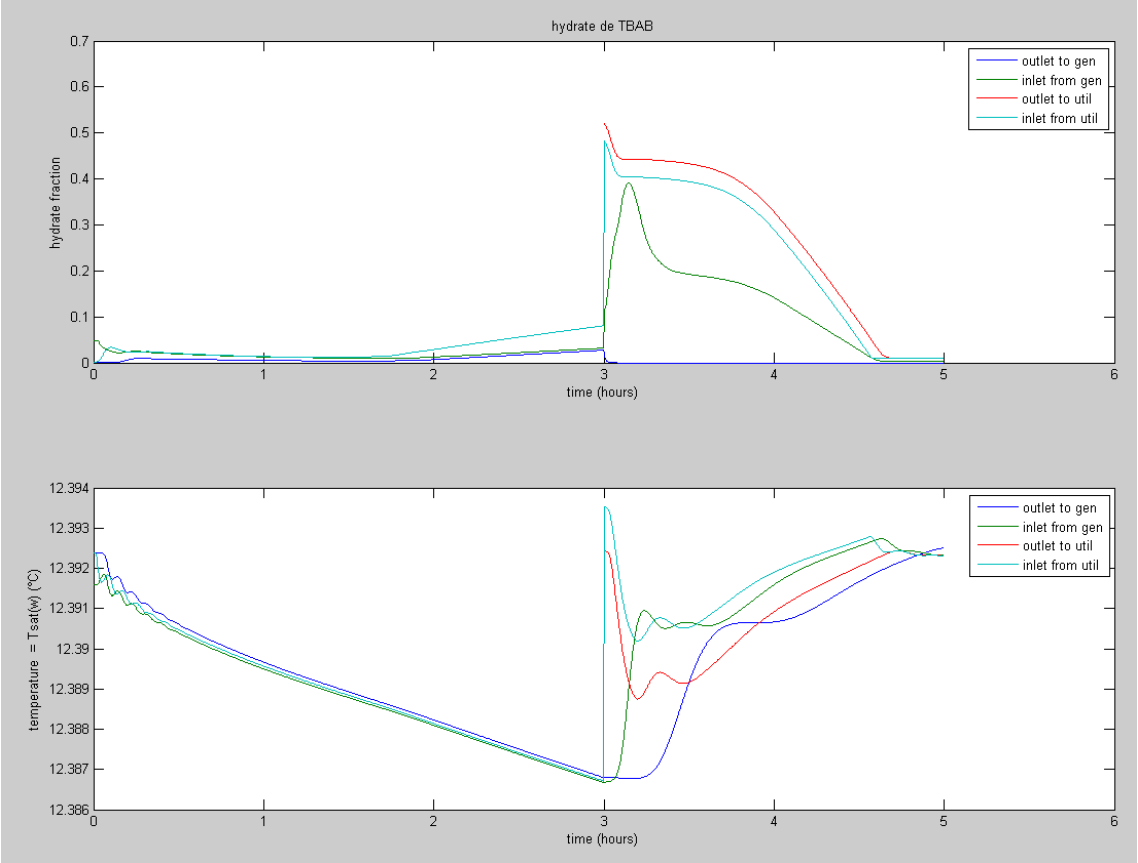

hydrate de TBAB
available
utilisation
generator
Power (kW)
time (hours)
total stock kW.h
time (hours)

↑40 µm ----------↓ 1000 µm


hydrate de TBAB
available
utilisation
generator
Power (kW)
time (hours)
total stock kW.h
time (hours)


hydrate de TBAB
hydrate fraction
time (hours)
outlet to gen
inlet from gen
outlet to util
inlet from util
temperature = Tsat(w) (°C)
time (hours)
outlet to gen
inlet from gen
outlet to util
inlet from util

↑40 µm ----------↓ 1000 µm


hydrate de TBAB
hydrate fraction
time (hours)
outlet to gen
inlet from gen
outlet to util
inlet from util
temperature = Tsat(w) (°C)
time (hours)
outlet to gen
inlet from gen
outlet to util
inlet from util

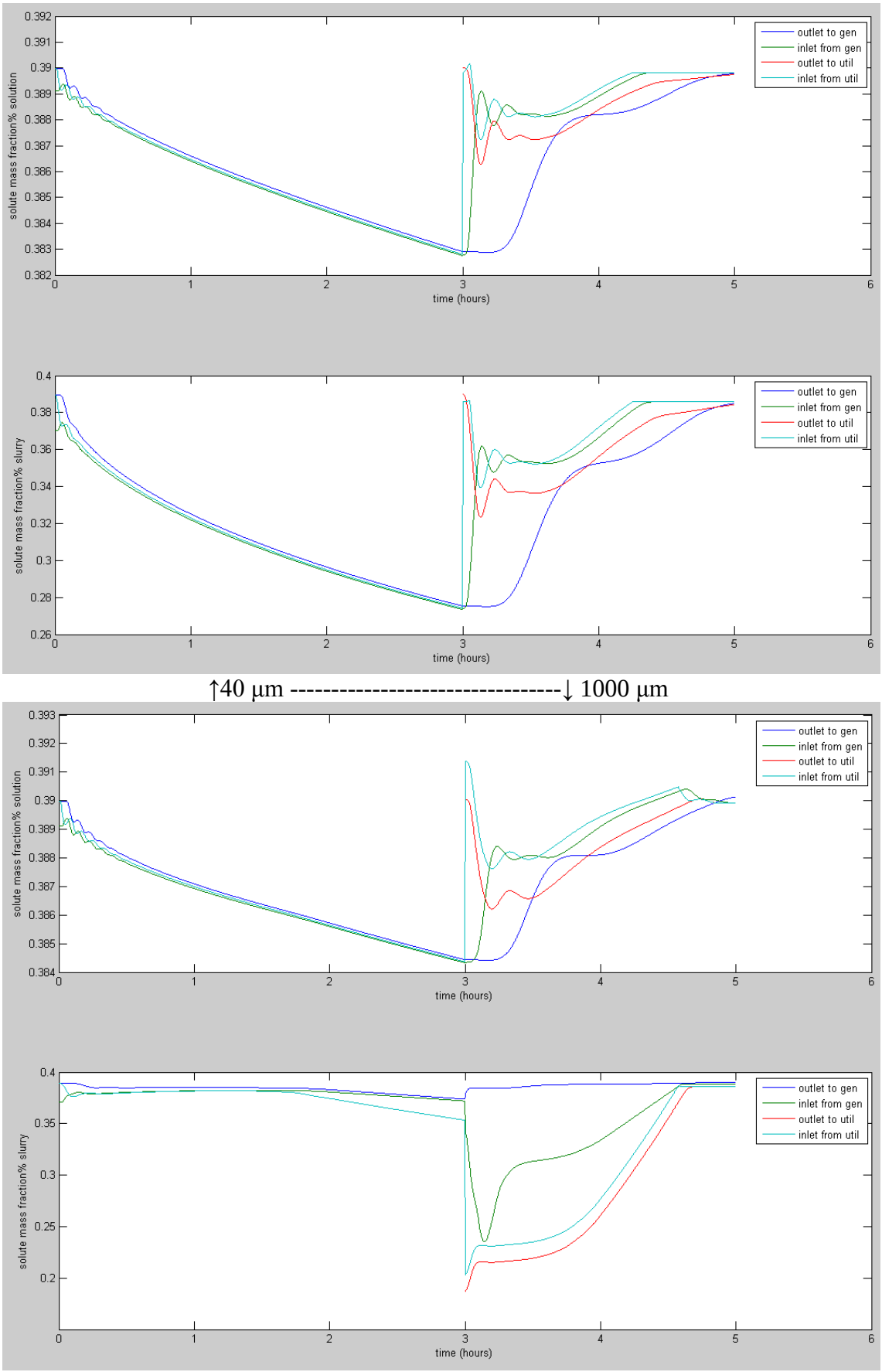


Figure 207 Comparatif des graphes cumulés pour des simulations ayant des tailles d'hydrates générés différentes

Les deux graphes représentant l'évolution de la quantité d'hydrates accumulés sont assez similaires quelque soit la taille des hydrates générés. En revanche, on constate, sur les deux premiers graphes, que la durée de la climatisation à « pleine puissance » (10 kW) est plus longue pour des hydrates générés de 1000 µm. Il en résulte cependant que la durée totale de climatisation à puissance décroissante est plus courte. Cela est dû au fait que dans le cas où des hydrates de grosse taille sont générés, leur présence est beaucoup plus concentrée en fond de cuve (cf. Figure 206) qui est le lieu d'un des piquages de sortie vers la boucle de distribution.
La plus grosse différence observée dans ces graphes provient des fractions massiques en hydrate en entrée et en sortie du générateur durant la phase de génération. Dans le cas d'hydrates générés de grosse taille, ces fractions massiques sont beaucoup plus faibles. Ceci est dû au fait que les hydrates générés sédimentent très rapidement en fond de cuve et ne sont pas réinjectés dans le générateur.

Les différentes observations et mesures effectuées sur le prototype (cf. Partie 4.1.2) montrent que le cas expérimental est beaucoup plus proche du cas où les hydrates générés ont une taille de 40 ou 100 µm. C'est pourquoi nous avons retenu une taille moyenne d'hydrates générés de 100 µm conformément aux mesures effectuées par M. Darbouret (DARBOURET, 2005).

5.7.8 Influence de la fraction massique initiale en TBAB

Les simulations précédentes ont été effectuées pour une solution aqueuse initiale concentrée à 39% (massique de TBAB) qui correspond à la configuration actuelle de l'installation. Le sommet de la courbe étant relativement « plat » et cette concentration étant assez proche de la congruence (41%), on constate d'assez faibles variation de température du sorbet. Nous avons vu que seule la formation d'hydrates de type A est considérée dans le modèle. Une simulation pour une fraction massique en TBAB de 25% où se forment effectivement que des hydrates de type A va maintenant être présentée.

Durant la phase de génération :

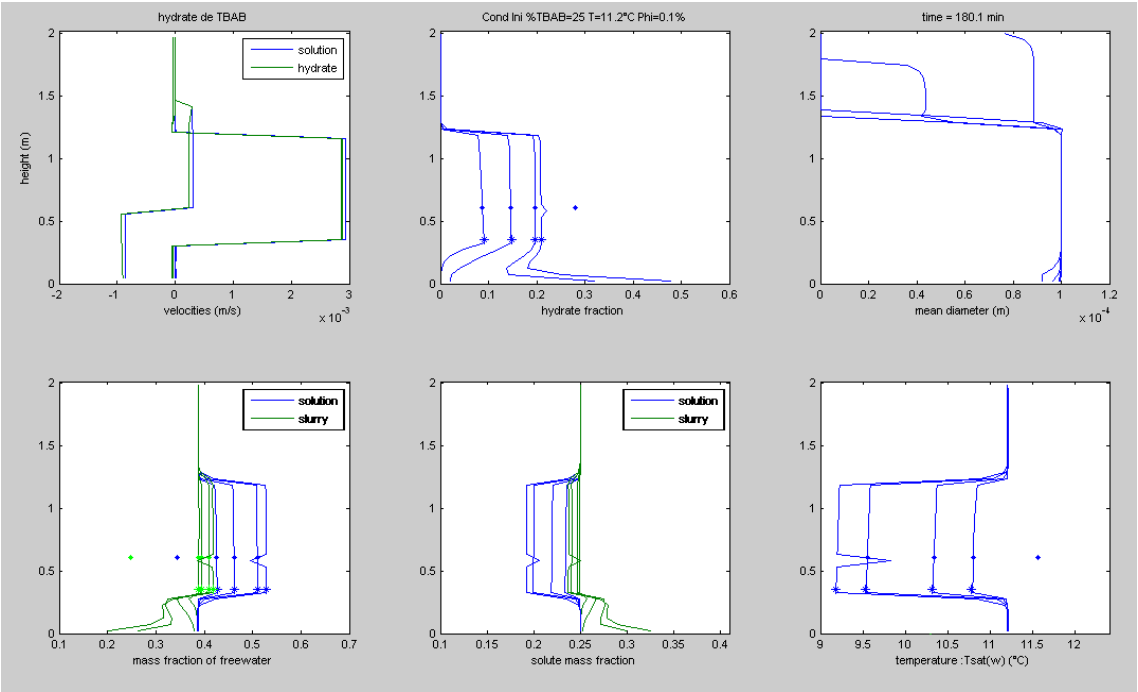


Figure 208 Simulation, caractéristiques du sorbet dans la cuve durant la phase de génération pour une solution initialement concentrée à 25% de TBAB

On observe sur la Figure 208 une différence importante entre ce cas et le cas de référence étudié dans la Partie 5.7.1 au niveau de la variation de la température et des concentrations (d'eau libre ou de TBAB). En effet, pour une solution initialement concentrée à 25% et donc plus loin du point de congruence, la température de cristallisation est plus basse. Lorsque des hydrates vont se former, la solution résiduelle liquide va être davantage « appauvrie » en TBAB et la température de cristallisation va diminuer plus significativement. On retrouve bien ces remarques sur la Figure 208. Bien que mettant en avant des courbes similaires au cas général (Partie 5.7.1, Figure 182), cette configuration met en évidence des variations de température et de concentrations beaucoup plus significatives.
On constate également que contrairement au cas de référence, la fraction massique en hydrates est relativement importante en fond de cuve à la fin de la phase de génération (environ 0,5). Ceci est la conséquence d'une vitesse de décantation des hydrates plus importante. En effet, la température de la solution résiduelle ainsi que sa fraction massique en TBAB étant plus faibles, ceci confère une viscosité et une masse volumique plus faibles à la

solution résiduelle et augmente la vitesse de décantation des hydrates (qui suit la loi de Stokes).

Durant la phase de distribution :

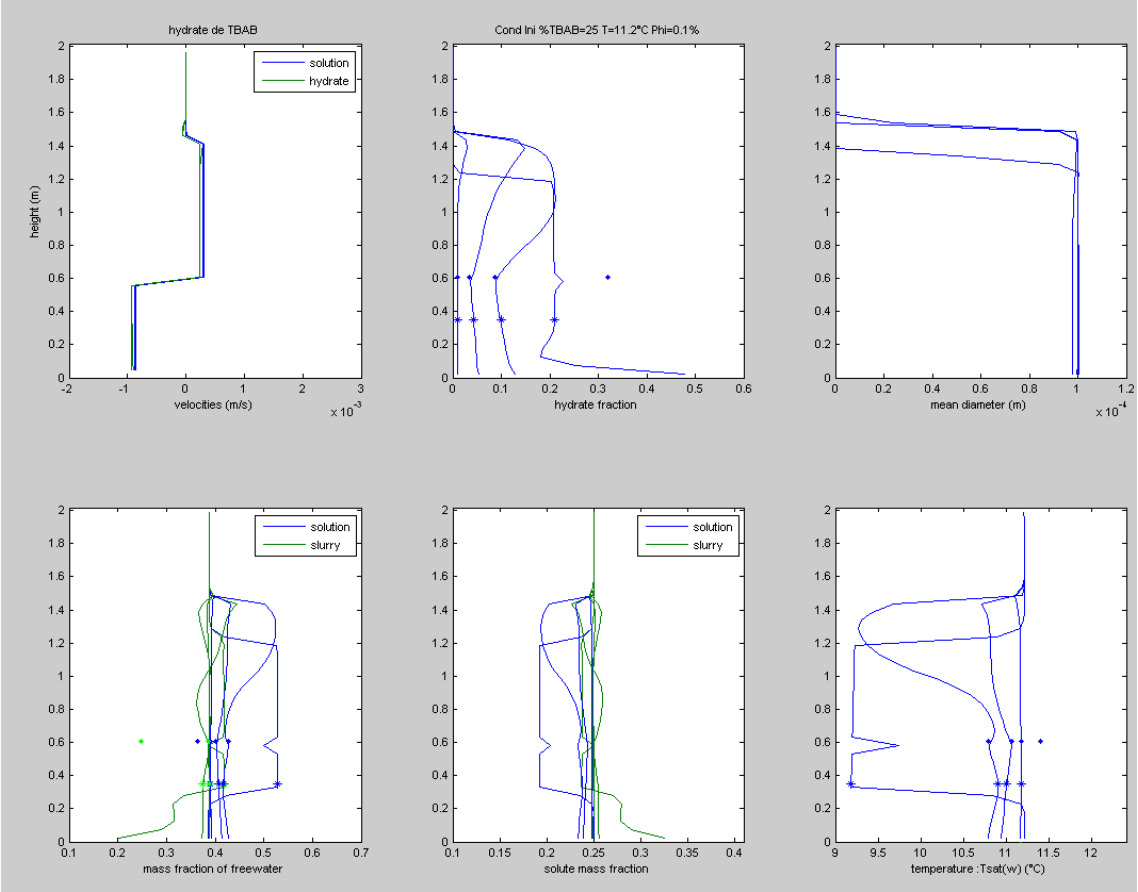
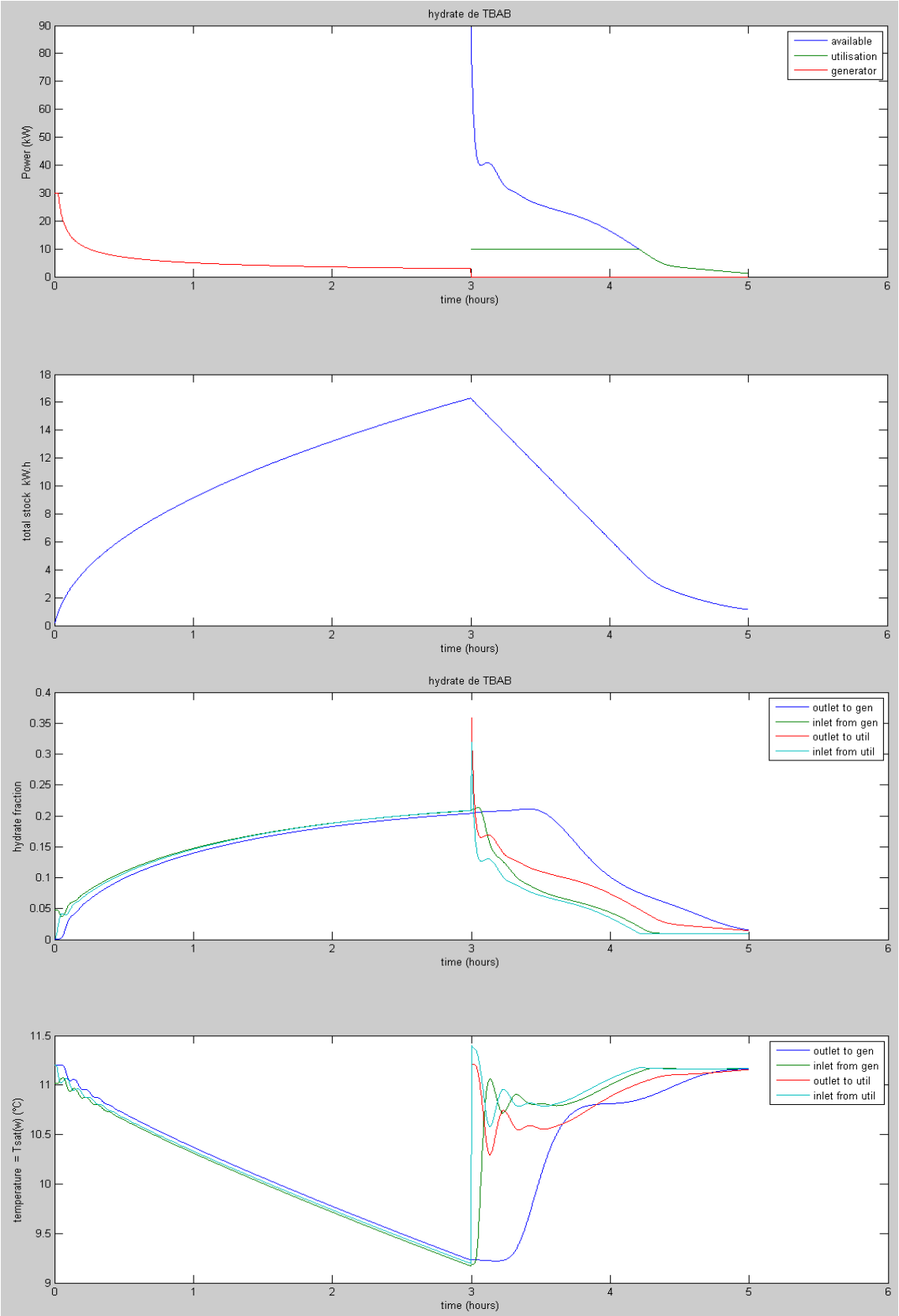


Figure 209 Simulation, caractéristiques du sorbet dans la cuve durant la phase de distribution pour une solution initialement concentrée à 25% de TBAB

Lors de la phase de distribution du sorbet, les mêmes remarques peuvent être faites que lors de la phase de génération quant aux plus importantes différences de température, de concentration (TBAB et eau libre) et à la plus grande vitesse de décantation des hydrates par rapport au cas général (Partie 5.7.1, Figure 184).

La Figure 210 reprend les mêmes données que les deux précédentes au fil du temps (phase de génération suivie de la phase de distribution) :



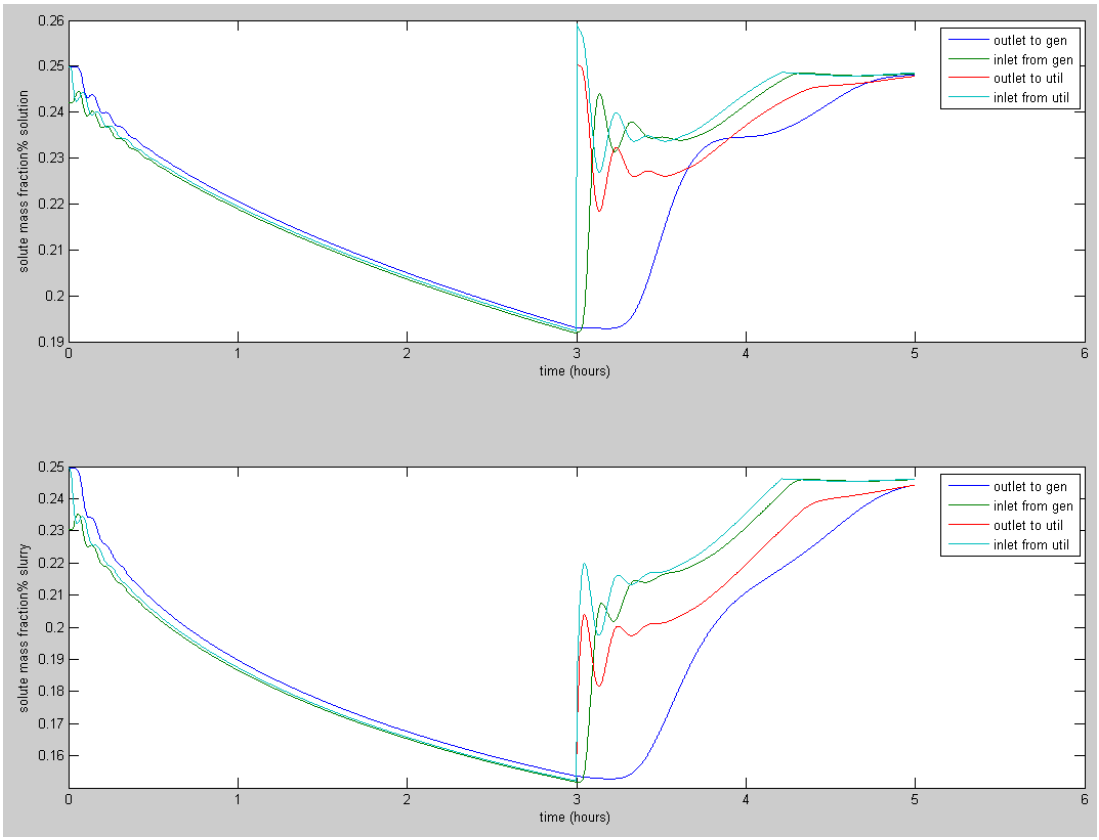


Figure 210 Simulation, caractéristiques du sorbet en fonction du temps pour une solution initialement concentrée à 25% de TBAB

5.8 Bilan sur la modélisation

Le modèle donne pour l'instant des résultats dont la tendance est en assez bon accord avec les expériences. Dans l'état actuel de fonctionnement du prototype il n'est cependant pas possible de comparer des simulations où la quantité d'hydrates générée est plus importante. Lorsque l'asservissement de la boucle primaire aura été effectué et que le générateur sera en mesure de répondre à nos attentes (un mode de génération où on ne forme pas de couches d'hydrates adhérents et qui puisse être maintenu en fonctionnement plus longtemps), une courbe de puissance de génération P_{gen} plus réaliste pourra être renseignée dans le modèle (cf. Partie 5.5.2). Avec une plus grande quantité d'hydrates produite et stockée, des prélèvements à différentes hauteurs de la cuve pourront être effectués à l'aide de l'échantillonneur pneumatique (cf. Partie 4.3.5). Une comparaison entre un cas réel et une simulation plus proche de nos objectifs au niveau de la fraction massique d'hydrates produits pourra alors être faite. A partir de ce type d'expériences, les derniers paramètres physiques encore approximés (comme par exemple les coefficients de diffusion) pourront être affinés.
Le modèle démontre toutefois qu'il répond dès à présent à nos objectifs de départ sur son rôle de prédiction. L'exemple des résultats de la simulation de la boucle de douchage (Partie 5.7.4) est assez significatif puisqu'il démontre que cette fonction de l'installation ne présente pas d'intérêt dans certaines conditions. L'amélioration du fonctionnement de la boucle de génération devrait donc, dans les mois à venir, permettre de proposer un modèle fiable qui permettra de répondre à l'objectif initial : disposer d'un outil de simulation capable d'épargner de nombreux (et coûteux) essais aussi bien pour améliorer l'installation actuelle que pour concevoir de nouveaux prototypes.

Conclusions et perspectives

Le premier but de cette thèse de doctorat était de concevoir et de développer au sein de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne un banc d'essais grandeur nature de climatisation utilisant des sorbets d'hydrates comme fluide frigoporteur. Cette installation a pu être mise en place uniquement à partir de composants du commerce. En effet, l'adaptation de la technologie HeatCraft Réfrigération au domaine de la climatisation se montre désormais envisageable.

Tous les outils sont maintenant en place pour proposer prochainement une solution technologique réaliste : ces travaux ont mis en avant la nécessité d'asservir la boucle primaire afin de permettre l'amélioration du fonctionnement du générateur d'hydrates et de déterminer son véritable rendement. Ceci permettra également de minimiser les consommations électriques de la boucle primaire, et le bilan économique de l'installation complète pourra être effectué grâce à la station de mesure des consommations électriques déjà mise en place.

Les essais ont également permis de préconiser des modifications sur la boucle de distribution. Ces modifications concerneront dans un premier temps principalement l'amélioration de la « lisibilité » de la circulation du fluide et permettront d'envisager de meilleures solutions technologiques pour distribuer le sorbet.

Conçu pour être de taille réelle et entièrement instrumenté, ce prototype permet de répondre aujourd'hui à un premier objectif : posséder un banc d'essais de taille réelle. Le second objectif était que cette installation soit également propice à accueillir des travaux d'amélioration mais aussi d'innovation. Le laboratoire travaille en effet depuis plusieurs années à mesurer et à tester les modes de cristallisations de différents types d'hydrates. De nouveaux travaux ont donc été engagés ces derniers mois afin que ces compétences puissent être mises en valeur à travers un transfert d'échelle. Pour cela, un nouveau type de générateur d'hydrates a été conçu et est en construction. Il sera greffé sur le prototype de climatisation actuel. Les trois figures suivantes représentent l'évolution du banc d'essais.

Figure 211 L'installation initiale (générateur, cuve de stockage et centrales d'affichage des capteurs)

Figure 212 La construction de la passerelle au dessus de l'installation (la cuve chaude a été rajoutée)

Figure 213 La mise en place du nouveau générateur d'hydrates sur la passerelle (le reste de l'installation étant bâché pour la préserver du froid hivernal)

Durant ces travaux de recherche, nous avons également été amenés à effectuer des mesures thermo-physiques sur les sorbets d'hydrates de TBAB. Ces mesures, essentielles à l'élaboration d'un prototype de taille réelle, confirment et précisent celles disponibles dans la littérature. Elles confirment également que le sorbet d'hydrates de TBAB reste un bon candidat à l'industrialisation future des évolutions de ce procédé.

L'outil de modélisation développé est également un moyen utile pour projeter et pour tester de futurs développements. Lorsque le fonctionnement de l'installation actuelle sera optimisé, les derniers ajustements du modèle pourront être effectués afin de rendre cet outil définitivement opérationnel. Il sera une aide efficace à la conception de nouvelles solutions et à leurs simulations afin d'entreprendre leurs constructions dans des conditions optimisées.

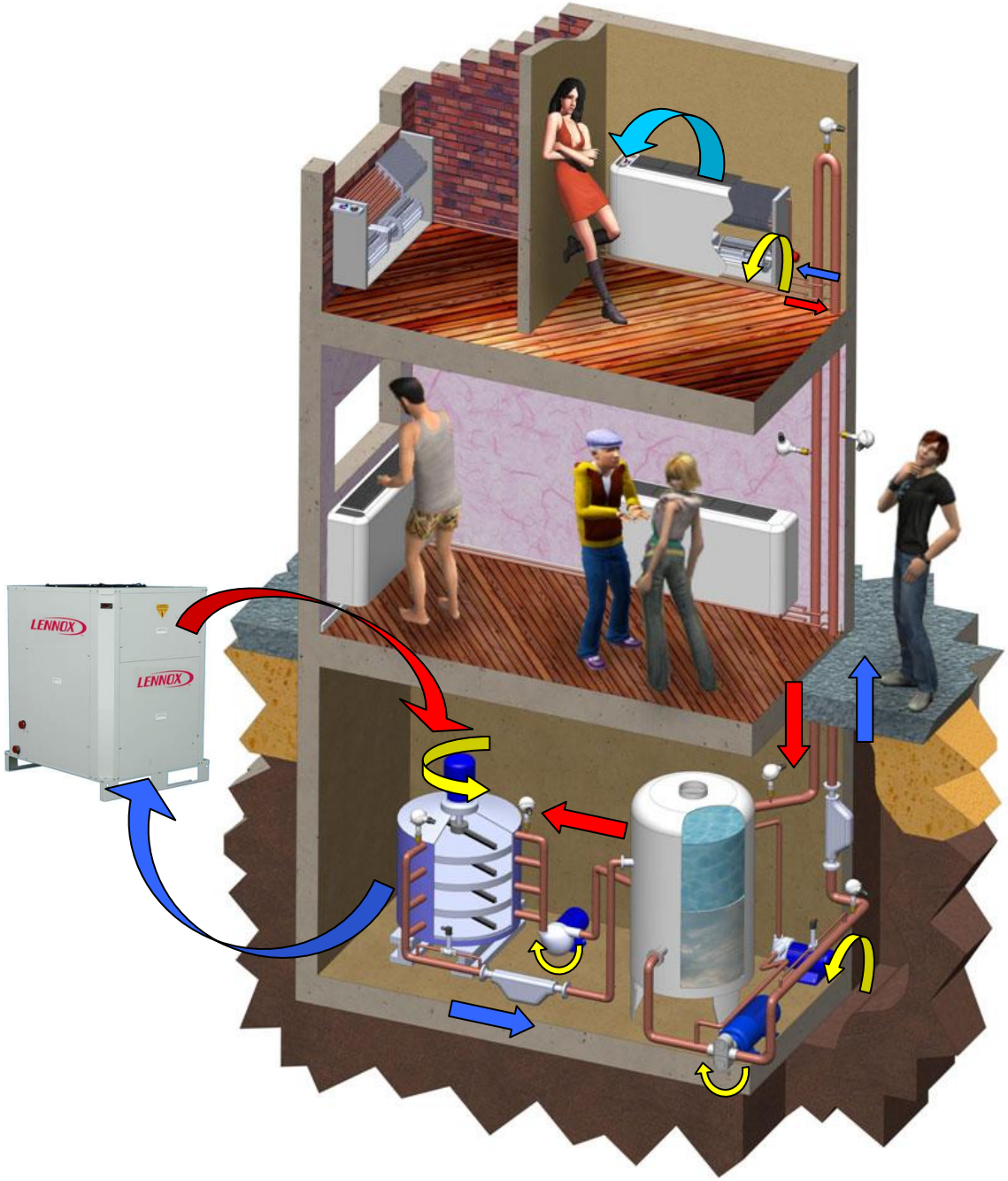


Figure 214 Schématisation de l'installation actuelle

Références bibliographiques

AYEL V., LOTTIN O., FAUCHEUX M., SALLIER D., PEERHOSSAINI H., 2006
Crystallisation of undercooled aqueous solutions : Experimental study of free dendritic growth in cylindrical geometry.
International Journal of Heat and Mass Transfert 49 (2006) 1876-1884.

BARTH M., 2001
Procédé pour détacher les cristaux de glace d'un échangeur thermique générateur d'un frigoporteur diphasique liquide-solide.
European Patent - EP 1 101 071 B1.

BARTH M., 2006
Hydro-Scraped Ice Slurry Generator.
Proceedings of 7th Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, 13-15 September 2006, Dinan, France.

BEL O., 1996
Contribution à l'étude du comportement thermo-hydraulique d'un mélange diphasique dans une boucle frigorifique à stockage diphasique.
Thèse de Docteur-Ingénieur : Thermique et Energétique, INSA de Lyon.

CHUARD M., FORTUIN J.P., 1999
Coldeco, A new technology system for production and storage of ice.
Proceedings of the First Workshop on Ice Slurries of the International Institute of Refrigeration, Yverdon-les-Bains, Switzerland.

COMPINGT A., BLANC P., QUIDORT A., 2009
Slurry for Refrigeration Industrial Kitchen Application.
Proceedings of 8th IIR Conference on Phase Change Material ans Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, Karlsruhe, 2009.

DARBOURET M., 2005
Etude rhéologique d'une suspension d'hydrates en tant que fluide frigoporteur diphasique Résultats expérimentaux et modélisation.
Thèse de doctorat : Génie des Procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

DARBOURET M., COURNIL M., HERRI J-M., 2005-2
Rheological study of TBAB hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants.
International Journal of Refrigeration, Volume 28, Issue 5, August 2005, Pages 663-671.

DUC N. H., CHAUVY F., HERRI J-M, 2007
CO_2 capture by hydrate crystallization - A potential solution for gas emission of steelmaking industry.
Energy Conversion and Management 48 1313-1322.

DUMAS J.P., 2002
Stockage du froid par chaleur latente.
Techniques de l'Ingénieur, BE9775

FLICK D., DOURSAT C., BEN LAKHDAR M., 2007
Simulation numérique d'une cuve de stockage d'un fluide frigoporteur diphasique.
Rapport de stage.

GAILLEDREAU C., 1996
Débitmètres massiques.
Techniques de l'Ingénieur, R2300

GIBERT V., 2006
Ice Slurry, Axima Refrigeration Experience.
7th Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, 13-15 September 2006, Dinan, France.

GRECO A., MASTRULLO R., PALOMBO, 1997
R407C as an alternative to R22 in vapour compression plant: An experimental study.
International Journal of Energy Research 21 (1997), pp. 1087–1098

LIDE D. R., 1998
HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS
79th Edition 1998-1999, CRC PRESS, Florida.
ISBN 0-8493-0479-2

LIPKOWSKI J., KOMAROV V.Y., RODIONOVA T.V., DYADIN Y.A., ALADKO L.S., 2002
The structure of TetraButylAmmonium Bromide hydrate $(C_4H_9)_4NBr{\bullet}2^1/_3H_2O$.
Journal of Supramolecular Chemistry, 2, 435-439.

MA Z.W., ZHANG P., WANG R.Z., FURUI S., XI G.N., 2010
Forced flow and convective melting heat transfer of clathrate hydrate slurry in tubes
International Journal of Heat and Mass Transfer 53 (2010) 3745-3757.

MEUNIER F., RIVET P., TERRIER M.F., 2007
Froid Industriel.
Dunod, Paris.
ISBN 978-2-10-051404-5.

MIZUKAMI, T., 2010
Thermal Energy Storage system with clathrate hydrate slurry.
Keio University "Global COE Program" International Sympsium, Clathrate Hydrates and Technology Innovations, Challenges Toward a Symbiotic Energy Paradigm, 15 March 2010, Yokohama, Japan.

NAKAYAMA H., 1987
Hydrates of organic compounds. VI: Heats of fusion and of solution of quaternary ammonium halide clathrate hydrates.
Bulletin of the Chemical Society of Japan 1987;55:389-93
Hydrates of organic compounds. XI: Determination of the melting point and hydration numbers of the clathrate-like hydrate of tetrabutylammonium chloride by differential scanning calorimetry.
Bulletin of the Chemical Society of Japan 1987;60:839-43

OBATA Y., MASUDA N., JOO K., KATOH A., 2003
Advanced Technologies Towards the New Era of Energy Industries.
NKK Technical Review No.88, 103-115.

OGOSHI H., MATSUYAMA E., MIYAMOTO H., MIZUKAMI T., 2010
Clathrate Hydrate Slurry, CHS Thermal energy storage System and Its Applications.
Proceedings of 2010 International Symposium on Next-generation Air Conditioning and Refrigeration Technology, 17-19 February 2010, Tokyo, Japan.

OYAMA H., SHIMADA W., EBINUMA T., KAMATA Y., 2005
Phase diagram, latent heat, and specific heat of TBAB semiclathrate hydrate crystals.
Fluid phase Equilibria 234, 131-135.

PENG Z., YUAN Z., LINAG K., CAI J., 2008
Ice Slurry Formation in a Cocurrent Liquid-Liquid Flow.
Chinese Journal of Chemical Engineering, 16(4) 552-557.

POULAIN J., 2004
Installations de pompage, Choix des pompes et conception du circuit.
Techniques de l'Ingénieur, J2910.

RAPIN P., JACQUARD P., 2004
Technologie des Installations Frigorifiques.
Dunod, Paris.
ISBN 2 10 007594 2.

RAPIN P., JACQUARD P., 2006
Formulaire du Froid.
Dunod, Paris.
ISBN 2 10 049993 9.

SHIMADA W., SHIRO M., KONDO H., TAKEYA S., OYAMA H., EBINUMA T., NARITA H., 2005
Tetra-n-butylammonium bromide-water (1/38).
Acta Crystallographica Section C61, 65-66.

TAKAO S., OGOSHI H., MATSUMOTO S., NKK Corporation, Tokyo (JP), 2001
Air conditioning and thermal storage systems using clathrate hydrate slurry.
US patent - US 6,560,971 B2.

TAKAO S., OGOSHI H., FUKUSHIMA S., MATSUMOTO S., JFE Engineering Corp., Tokyo (JP), 2004
Thermal storage medium using a hydrate and apparatus thereof, and method for producing the thermal storage medium.
US patent – 20050016200.

THIAM, A., 2008
Etude des conditions thermodynamiques et cinétiques du Procédé de captage de CO2 par formation d'hydrates de gaz : application au mélange CO2-CH4.
Thèse de doctorat : Génie des Procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

VIDAL S., 2006
Production de Coulis de Glace avec un Générateur de Glace Ecaille.
7th Conference on Phase Change Materials and Slurries for Refrigeration and Air Conditioning, 13-15 September 2006, Dinan, France.

VRINAT G., 2009a
Machines frigorifiques industrielles, Introduction.
Techniques de l'Ingénieur, be9740.

VRINAT G., 2009b
Machines frigorifiques industrielles, Compresseur.
Techniques de l'Ingénieur, be9741.

WEAST R.C., ASTLE M.J., BEYER W.H., 1987
HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS
68th Edition 1987-1988, CRC PRESS, Florida.
ISBN 0-8493-0468-7

WENJI S., RUI X., CHONG H., SHIHUI H., KAIJUN D., ZIPING F., 2009
Experimental investigation on TBAB clathrate hydrate slurry flows in a horizontal tube: Forced convective heat Transfer behaviors.
International Journal of Refrigeration 32, 1801-1807.

YAMAZAKI M., SASAKI C., KAKIUCHI H., OSANO Y.T., SUGA H., 2002
Thermal and structural characterization of trimethylolethane trihydrate.
Thermochimica Acta 2002; 387:39-45

ZHANG P., MA Z.W., WANG R.Z., 2009
An overview of phase change material slurries: MPCS and CHS
Renewable and Sustainable Energy Reviews, issn 1364-0321.

Annexes

Annexe 1. Fiche de sécurité du TBAB

Numéro de la fiche signalétique: **T0663** * * * * * *Date d'entrée en vigueur: **09/23/09*** * * * * *
*Se substitue à: **11/09/07***

MSDS Material Safety Data Sheet

24 Hour Emergency Telephone: 908
CHEMTREC: 1-800-424-9300
National Response in Canada
CANUTEC: 613-996-6666
Outside U.S. And Canada
Chemtrec: 703-527-3887

NOTE: CHEMTREC, CANUTEC and Response Center emergency numb used only in the event of chemical emergencies involving a spill, leak, exposure or accident involving che

From: Mallinckrodt Baker, Inc.
222 Red School Lane
Phillipsburg, NJ 08865

J.T.Baker®

All non-emergency questions should be directed to Customer Service (1-800-582-2537) for assistance.

Bromure de Tétrabutylammonium

1. Identification du Produit

Synonymes: Tetra-n-Butylammonium Bromide
No. du CAS: 1643-19-2
Poids Moléculaire: 322.38
Formule Chimique: C16H36NBr
Codes du Produit: V356

2. Composition/Informations sur les Ingrédients

Ingredient	No. du CAS	Pourcentage	Dangereux
1-Butanaminium, N,N,N-tributyl-, Bromide	1643-19-2	90 - 100%	Oui

3. Identification des Risques

Aperçu des urgences

AVIS! NOCIF SI AVALÉ. CAUSE DE L'IRRITATION.

Systeme SAF-T-DATA(tm) (Fourni pour votre commodité)

Santé: 2 - Moderate
Inflammabilité: 0 - None
Réactivité: 0 - None
Contact: 3 - Severe
Équipement de Protection en Laboratoire: LUNETTES À COQUES ET ÉCRAN; SARRAU DE LABORATOIRE ET TABLIER; HOTTE DE VENTILATION; GANTS APPROPRIÉS
Code de Couleur de l'Entreposage: Vert (entreposage général)

Conséquences Éventuelles sur la Santé

Inhalation:
Irritation sévère ou brûlures des muqueuses.
Ingestion:
Aucun d'identifié.
Contact avec la Peau:
Irritation.
Contact avec les Yeux:
Irritation.
Exposition Chronique:
Aucune information découverte.
Aggravation des Affections Préexistantes:
Aucune information découverte.

---

4. Premiers Soins

Inhalation:
En cas d'inhalation, placer la victime à l'air frais. Si la victime ne respire plus, donner la respiration artificielle. Donner de l'oxygène si la victime a de la difficulté à respirer. La action immédiat est essentiel.
Ingestion:
Provoquez immédiatement les vomissements tel qu'indiqué par le personnel médical. Ne donnez jamais rien par la bouche à une personne inconsciente. Consulter un médecin.
Contact avec la Peau:
En cas de contact, rincer la peau à l'eau.
Contact avec les Yeux:
En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement à grande eau pendant au moins 15 minutes.

---

5. Mesures à Prendre en cas d'Incendie

Incendie:
Not expected to be a fire hazard.
Explosion:
Aucun d'identifié.
Moyens d'Extinction d'Incendie:
L'eau, le produit chimique à l'état sec, la mousse ou le dioxyde de carbone.
Informations Spéciales:
Les pompiers devraient porter l'équipement de protection approprié ainsi qu'un appareil respiratoire autonome muni d'un écran facial fonctionnant selon un mode de pression positive.

---

6. Mesures à Prendre en cas de Fuite Accidentelle

Porter un appareil respiratoire autonome et des vêtements de protection complets. Au moyen d'une pelle propre, placer prudemment la matière dans un contenant sec et propre, et couvrir; déplacer de la zone de déversement. Balayer l'endroit à grande eau.

---

7. Manutention et Entreposage

Garder le contenant hermétiquement fermé. Convient à tout endroits d'entreposage générale de produits chimiques. Les containers de ce matériau peuvent être dangereux lorsqu'ils sont vides car ils contiennent des résidus du produit (poussière, solides) ; respecter tous les avertissements et les mesures de précautions s'appliquant à ce produit.

---

8. Controle de l'Exposition / Protection Personnelle

Limites d'Exposition Aérogène:
Non établi.
Système de Ventilation:
Un système de ventilation par aspiration à la source et/ou un système de ventilation générale par aspiration, est recommandé pour que les employés soient exposés le moins possible. Une ventilation locale est généralement conseillée car elle contrôle les émissions de contaminants à la source, en évitant leur dispersion dans les zones générales de travail. Pour plus de détails, veuillez se référer à la documentation de ACGIH, *Industrial Ventilation, A Manual of Recommended Practices* (Ventilation industrielle, un manuel de pratiques recommandées), l'édition la plus récente.
Appareil Respiratoire Autonome (Approuvé par le NIOSH):
Dans des conditions d'utilisation où l'exposition à la substance est évidente et où les mesures de contrôle d'ingénierie ne sont pas praticables, consulter un hygiéniste industriel. En cas d'urgence ou d'exposition à des niveaux non connus, utiliser un appareil de protection respiratoire à adduction d'air, à masque complet, à pression positive. MISE EN GARDE : Les appareils de protection respiratoire à air filtré ne protègent pas les travailleurs dans des atmosphères déficientes en oxygène.
Protection de la Peau:
Porter des vêtements de protection imperméables, y compris des bottes, des gants, des blouses de laboratoire, des tabliers ou des combinaisons, comme approprié, pour éviter le contact avec la peau.

Protection des Yeux:
Utiliser des lunettes de protection contre les produits chimiques et/ou une visière couvrant tout le visage, dans les endroits où il peut y avoir effusements et éclaboussures des solutions. Maintenir un bain oculaire d'urgence et des installations de mouillage rapide dans la zone de travail.

---

9. Propriétés Physiques et Chimiques

Apparence:
Blanc Cristaux.
Odeur:
Aucune information découverte.
Solubilite:
Appréciable (> 10%)
Densité:
Aucune information découverte.
pH:
Aucune information découverte.
% Volatiles par Volume @ 21C (70F):
0
Point d'Ebullition:
Aucune information découverte.
Point de Fusion:
Aucune information découverte.
Tension de Vapeur (Air=1):
Non applicable.
Densite de la Vapeur (mm Hg):
Non applicable.
Taux d'Evaporation (BuAc=1):
Aucune information découverte.

---

10. Stabilité et Réactivité

Stabilité:
Stable dans des conditions normales d'utilisation et de stockage
Produits de Décomposition Dangereux:
Amines, bromure d'hydrogène.
Polymerisation Dangereuse:
Ne se produira pas.
Incompatibilités:
Aucune information découverte.
Conditions à Éviter:
Aucune information découverte.

---

11. Toxicité

```
  --------\Listes sur le Cancer\-----------------------------------------
--
                                          ---Cancérogène NTP---
  Ingredient                               Connu     Anticipé    Catégorie
CIRC
  -------------------------------------   -----    ----------   ------------
--
  1-Butanaminium, N,N,N-tributyl-,         Non         Non           Aucun
  Bromide (1643-19-2)
```

12. Environnement

Évolution dans l'Environnement:
Aucune information découverte.
Toxicité pour l'Environnement:
Aucune information découverte.

13. Élimination

Ce qui ne peut pas être récupéré ou recyclé devrait être géré dans une installation d'élimination et de mise au rebut des déchets appropriée et approuvée. Le traitement, l'utilisation ou la contamination de ce produit peut changer les options de la gestion des déchets. Les régulations concernant l'élimination ou la mise au rebut des déchets émanant des Provinces et des Communes peuvent être différentes des régulations de l'État fédéral. La mise au rebut des contenants et de leur contenu non utilisé doit se faire conformément aux exigences fédérales, provinciales et locales.

14. Modes de Transport Visés

Not regulated.

15. Réglementation

```
  --------\État du Stock Chimique - Partie 1\------------------------------
----
  Ingredient                                          TSCA  EC   Japon
Australie
  ------------------------------------------------  ----  ---  -----  ------
---
  1-Butanaminium, N,N,N-tributyl-, Bromide           Oui  Oui   Oui      Oui
  (1643-19-2)

  --------\État du Stock Chimique - Partie 2\------------------------------
----
                                                              --Canada--
  Ingredient                                          Koree  DSL   NDSL  Phil.
  ------------------------------------------------  -----  ---   ----  -----
  1-Butanaminium, N,N,N-tributyl-, Bromide           Oui   Oui   Non    Oui
  (1643-19-2)
```

```
  ---\Règlements Nationaux, Provinciaux et Internationaux - Partie 1\------
----
                                            -SARA 302-    ------SARA 313--
----
  Ingredient                                RQ    TPQ     List  Chemical
Catg.
  ----------------------------------------  ---   -----   ----  ----------
----
  1-Butanaminium, N,N,N-tributyl-, Bromide  Non   Non     Non        Non
  (1643-19-2)

  -----\Règlements Nationaux, Provinciaux et Internationaux - Partie 2\----
----
                                                        -RCRA-    -TSCA-
  Ingredient                                CERCLA     261.33     8(d)
  ----------------------------------------  ------     ------    ------
  1-Butanaminium, N,N,N-tributyl-,          Non        Non        Non
  Bromide (1643-19-2)


Chemical Weapons Convention:  Non    TSCA 12(b):  Non    CDTA:  Non
SARA 311/312: Aiguë: Oui       Chronique: Oui  Incendie: Non   Pression:
Non
Réactivité: Non         (Pur / Solide)
```

Australie Hazchem Code: None allocated.
Poison Schedule: None allocated.
WHMIS:
Cette fiche signalétique a été préparée conformément aux critères de dangers des lois sur les produits dangereux et elle contient toutes les informations requises par ces lois.

---

16. Informations Complémentaires

Cotes de la NFPA: Santé: **2** Inflammabilité: **0** Réactivité: **0**
Étiquette de Mise en Garde:
AVIS! NOCIF SI AVALÉ. CAUSE DE L'IRRITATION.
Mesures de Précaution sur l'Étiquette:
Eviter le contact avec les yeux, la peau, les vêtements.
Garder dans un contenant hermétiquement fermé. Se laver soigneusement après la manutention.
Premiers soins sur l'Étiquette:
En cas d'ingestion, provoquer des vomissements immédiatement selon les directives de personnel médical. Ne jamais rien faire prendre par la bouche à une personne inconsciente. En cas de contact, rincer immédiatement les yeux ou la peau avec de grandes quantités d'eau pendant au moins 15 minutes. Enlever les vêtements et les chaussures contaminés. Laver les vêtements avant de les réutiliser.
Utilisation du Produit:
Réactif de Laboratoire
Informations Révisées:
No changements.
Dénégation de Responsabilité:

****
****

Les informations contenues dans ce document ont été fournies en toute bonn foi par Mallinckrodt Baker, Inc.. Cependant, la compagnie ne preténd pas couvrir toutes les conditions et ne garantit pas l'exactitude de ces données. Ce document est un guide pour la manipulation adéquate du matériau destiné aux personnes possédant les compétences requises pour utiliser ce produit. Les personnes qui reçoivent ces informations doivent exercer leur propre jugement pour déterminer si ces informations conviennent à un usage particulier. MALLINCKRODT BAKER, INC. NE DONNE AUCUNE REPRÉSENTATION OU GARANTIE EXPLICITE OU IMPLICITE, NI AUCUNE GARANTIE SANS LIMITE DE COMMERCIABILITÉ, D'ADAPTATION À UN USAGE PARTICULIER PAR RAPPORT AUX INFORMATIONS CONTENUES DANS LE PRESENT DOCUMENT OU PAR RAPPORT AU PRODUIT AUQUEL SE RAPPORTENT CES INFORMATIONS. CONFORMÉMENT À CECI, MALLINCKRODT BAKER, INC. N'EST PAS RESPONSABLE DES DOMMAGES DUS À L'UTILISATION OU À LA CONSULTATION DES INFORMATIONS CONTENUES DANS CE DOCUMENT.

****
****

Préparée par: Service de l'Environnement, de la Santé et de la Sécurité.
Téléphone: (314) 654-1600 (États-Unis)

Annexe 2. Modélisation de l'enthalpie d'un sorbet d'hydrates de TBAB avec Maple

Le code de calcul ci-dessous a été fait dans Maple. Il permet, pour une solution ayant une concentration initiale en TBAB donnée de déterminer la valeur de l'enthalpie massique due à la fusion des hydrates, celle due à la variation de température de la phase liquide et celle due à la variation de température de la phase solide entre deux température T1 et T2 (températures situées à l'intérieur de la courbe de saturation). L'équation de la courbe de saturation entrée dans ce code de calcul étant celle des hydrates de type A, le domaine de validité du modèle concernera les fractions massiques en TBAB comprises entre 20 et 41% et des températures comprises entre 9,5 et 12,4°C.

```
[> restart;
[> # les constantes*****************************************************************
[>
[> # chaleur latente de fusion de l'hydrate-----------------------------------------
[> L:=193000;
```

$$L := 193000$$

```
[> # Cp de l'hydrate---------------------------------------------------------------
[> CpH:=2605;
```

$$CpH := 2605$$

```
[> # températures de départ et d'arrivée-------------------------------------------
[> T1:=T1;
```

$$T1 := T1$$

```
[> T2:=T2;
```

$$T2 := T2$$

```
[> # concentration en TBAB dans la solution de départ------------------------------
[> xTBAB0:=0.35;
```

$$xTBAB0 := .35$$

```
[> # concentration en TBAB dans l'hydrate------------------------------------------
[> xTBABH:=0.41;
```

$$xTBABH := .41$$

```
[> # coeffs de la courbe de liquidus-----------------------------------------------
[> a:=965.8086263;
```

$$a := 965.8086263$$

```
[> b:=21.89062663;
```

$$b := 21.89062663$$

```
[> c:=12.4;
```

$$c := 12.4$$

```
[> # Cp de la solution liquide à T-------------------------------------------------
[> CpL:=xTBABsolres->-0.1799*(xTBABsolres*100)*(xTBABsolres*100)-6.7014*(xTBABsolres*100)+4180;
```

$$CpL := xTBABsolres \rightarrow -1799.0000\, xTBABsolres^2 - 670.1400\, xTBABsolres + 4180$$

```
[>
[> # fraction massique dans la solution résiduelle à la température T**********************
[> xTBABsolres:=T->xTBABH-((2*((-4*a*T+4*a*c+b*b)^(1/2)-b))^(1/2))/(2*a^(1/2));
```

$$xTBABsolres := T \rightarrow xTBABH - \frac{1}{2}\frac{\sqrt{2\sqrt{-4\,a\,T+4\,a\,c+b^2}-2\,b}}{\sqrt{a}}$$

```
[> # fraction massique en hydrates*************************************************
[> xH:=xTBABsolres->(xTBAB0-xTBABsolres)/(xTBABH-xTBABsolres);
```

$$xH := xTBABsolres \rightarrow \frac{xTBAB0 - xTBABsolres}{xTBABH - xTBABsolres}$$

```
[
[> # fraction massique en hydrates à T*****************************************************
[> xHT:=T->xH(xTBABsolres(T));
```

$$xHT := T \rightarrow \mathrm{xH}(\mathrm{xTBABsolres}(T))$$

```
[>
[> # Variation d'enthalpie due à la fusion lors du passage de T1 à T2++++++++++++++++++++++
[> DeltaHfusion:=(T1,T2)->(xHT(T1)-xHT(T2))*L;
```

$$DeltaHfusion := (T1, T2) \rightarrow (\mathrm{xHT}(T1) - \mathrm{xHT}(T2))\, L$$

```
[> # Variation d'enthalpie de la fraction liquide++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
[> # bien que CPL soit considéré comme indépendant de T, il est fctn de XTBABsolres lui meme dépendant de T
[>
[> CpLT:=T->CpL(xTBABsolres(T));
```

$$CpLT := T \rightarrow \mathrm{CpL}(\mathrm{xTBABsolres}(T))$$

```
[> DeltaHliq:=(T1,T2)->evalf(int((1-xHT(T))*CpLT(T),T=T1..T2));
```

$$DeltaHliq := (T1, T2) \rightarrow \mathrm{evalf}\left(\int_{T1}^{T2} (1 - \mathrm{xHT}(T))\, \mathrm{CpLT}(T)\, dT\right)$$

```
[
```

```
> # Variation d'enthalpie de la fraction solide+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
> DeltaHsolide:=(T1,T2)->evalf(int(xHT(T)*CpH,T=T1..T2));
```

$$DeltaHsolide := (T1, T2) \rightarrow \mathrm{evalf}\left(\int_{T1}^{T2} \mathrm{xHT}(T)\, CpH\, dT\right)$$

```
>
> # Variation d'enthalpie totale+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++++
> DeltaHtotal:=(T1,T2)->DeltaHsolide(T1,T2)+DeltaHliq(T1,T2)+DeltaHfusion(T1,T2);
```

$$DeltaHtotal := (T1, T2) \rightarrow \mathrm{DeltaHsolide}(T1, T2) + \mathrm{DeltaHliq}(T1, T2) + \mathrm{DeltaHfusion}(T1, T2)$$

```
>
> # Pourcentage de la variation d'enthalpie provenant de la fusion
> %Fusion:=(T1,T2)->DeltaHfusion(T1,T2)/DeltaHtotal(T1,T2);
```

$$\%Fusion := (T1, T2) \rightarrow \frac{\mathrm{DeltaHfusion}(T1, T2)}{\mathrm{DeltaHtotal}(T1, T2)}$$

```
> # Pourcentage de la variation d'enthalpie provenant du réchauffement de la fraction liquide
> %liquide:=(T1,T2)->DeltaHliq(T1,T2)/DeltaHtotal(T1,T2);
```

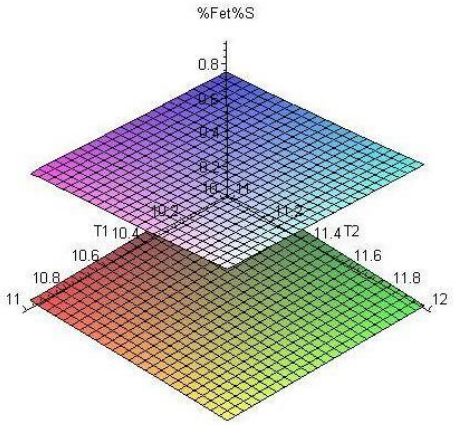
$$\%liquide := (T1, T2) \rightarrow \frac{\mathrm{DeltaHliq}(T1, T2)}{\mathrm{DeltaHtotal}(T1, T2)}$$

```
> # Pourcentage de la variation d'enthalpie provenant du réchauffement de la fraction solide
> %solide:=(T1,T2)->DeltaHsolide(T1,T2)/DeltaHtotal(T1,T2);
```

$$\%solide := (T1, T2) \rightarrow \frac{\mathrm{DeltaHsolide}(T1, T2)}{\mathrm{DeltaHtotal}(T1, T2)}$$

.8855896070

```
> plot3d({%Fusion(T1,T2),%solide(T1,T2)},T1=10..11,T2=11..12,axes=NORMAL,title="%Fet%S");
```




```
> #Exemple entre 10 et 12°CDeltaHfusion(10,12);
> DeltaHsolide(10,12);
```

3259.249114

```
> DeltaHliq(10,12);
```

2919.940136

```
> %Fusion(10,12);
```

.8855896070

```
> %solide(10,12);
```

.06034642363

```
> %liquide(10,12);
```

.05406396942

Annexe 3. La gamme de groupes de condensation Aircube de Lennox

General data

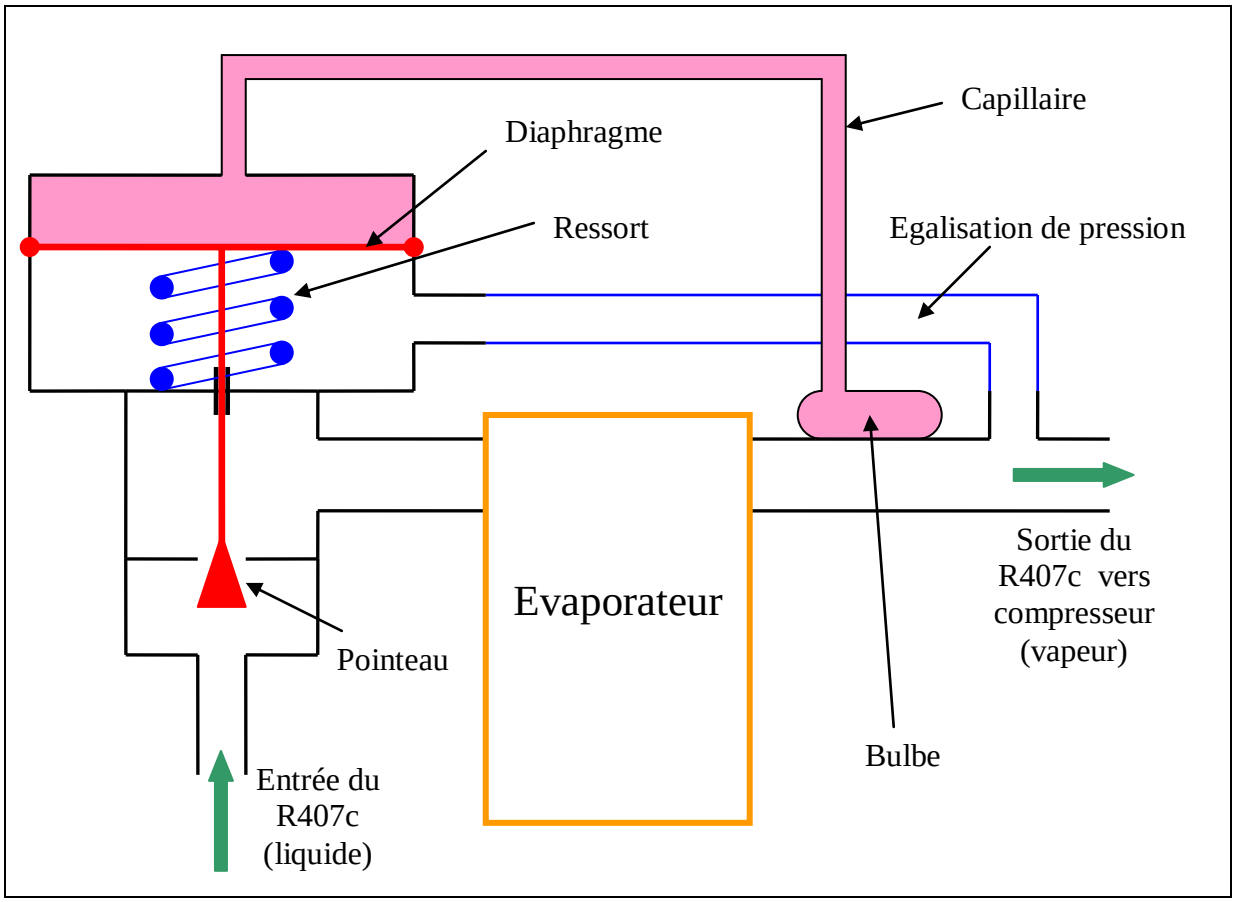
AIRCUBE	KSCM/HM	22E	26E	32E	38E	43E
Cooling mode						
Cooling capacity (1)	kW	19,6	24,8	28,8	36,4	42,3
Absorbed power (1)	kW	6,5	8,1	9,5	11,7	14,0
EER		3,0	3,1	3,0	3,1	3,0
Heating mode						
Heating capacity (2)	kW	18,8	23,5	27,1	36,1	40,3
Absorbed power (2)	kW	6,2	7,8	9,2	11,1	12,9
COP		3,0	3,0	3,0	3,3	3,1
Electrical data						
Voltage	V/Ph/Hz	400-N/3/50				
Maximum absorbed power	kW	8,55	10,79	12,49	16,39	17,74
Start-up intensity	A	102,6	114	121,4	161,4	201,4
Maximum current	A	16,6	24	25,4	29	34,4
Condenser fan (helicoidal)						
Number	Nr	2	1			
Nominal airflow	m^3/h	6800	9750	11500	11300	11000
Fan speed	rpm	900				

Groupes de condensation « AIRCUBE » de LENNOX

Ce qui est appelé « cooling capacity » (puissance frigorifique) est la puissance que le groupe de condensation est capable de restituer au niveau de l'évaporateur (dans le générateur d'hydrates pour notre application).

Annexe 4. Fonctionnement d'un détendeur thermostatique à régulation externe de pression

Dans une boucle primaire de climatisation, le rôle du détendeur est de permettre la détente du fluide, c'est-à-dire son passage de la partie « haute pression » à la partie « basse pression » de la boucle. Un autre paramètre important est la surchauffe du fluide à la sortie de l'évaporateur. Il faut en effet être certain que celle-ci soit de l'ordre de quelques degrés afin que l'entrée du compresseur reçoive un fluide sous forme 100% vapeur (vapeur surchauffée), la présence de liquide à l'entrée du compresseur pouvant entraîner un grave endommagement de ce dernier. Le rôle du détendeur va donc également consister à réguler la détente de manière à avoir une surchauffe suffisamment importante et constante à la sortie de l'évaporateur.



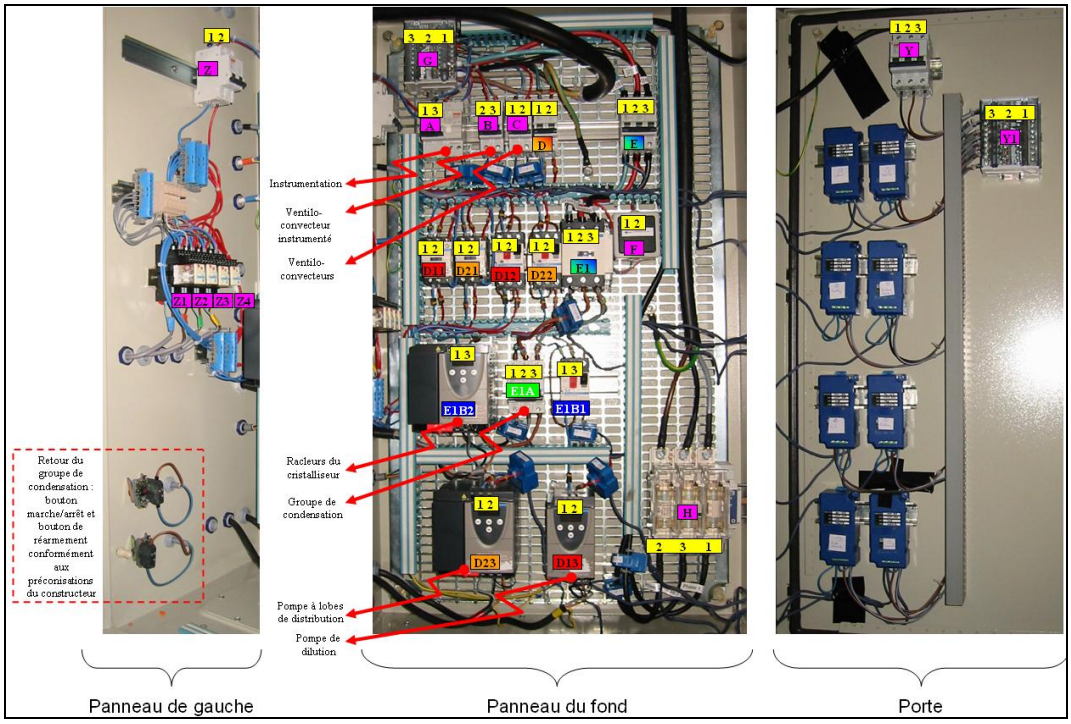
Détendeur thermostatique à régulation externe de pression

Le détendeur ici représenté fonctionne selon un système dit « à régulation externe de pression ». Un fluide agissant par tension de vapeur est contenu dans un bulbe et dans la partie supérieure du détendeur (reliés par un capillaire). Le bulbe doit être fixé et isolé thermiquement sur le tube à la sortie de l'évaporateur de manière à ce que sa température soit égale à celle du fluide sortant de l'évaporateur. Cette température va développer une pression dans le fluide du bulbe agissant sur la face supérieure du diaphragme. La face inférieure du diaphragme sera quant à elle soumise à la pression de sortie de l'évaporateur par l'intermédiaire d'un raccord spécial. Un ressort est également destiné à appliquer une force sur la surface inférieure de la membrane. Cette dernière étant solidaire du pointeau, le ressort aura donc pour action de fermer le pointeau. La tension du ressort est réglable et correspond à

la surchauffe désirée. La régulation imposée par le détendeur dépendra donc de l'équilibre des 3 forces appliquées sur le diaphragme :
Si la surchauffe est trop importante, c'est la force qui tend à ouvrir le pointeau qui sera prédominante (force du coté capillaire). Si la surchauffe n'est pas assez importante, ce sont les forces qui tendent à fermer le pointeau qui seront prédominantes (force du ressort et force de la prise externe de pression).
Il est à noter que ce type de détendeur est à préconiser pour des évaporateurs ayant des pertes de charges relativement significatives. Dans le cas où les pertes de charges sont négligeables, on utilise un détendeur à régulation interne de pression : dans ce cas, il n'y a pas besoin d'égaliseur de pression externe car la pression exercée sur la face inférieure du diaphragme est directement celle régnant dans le corps du détendeur c'est-à-dire à l'entrée de l'évaporateur (RAPIN, 2004).

Annexe 5. Les armoires électriques de l'installation

Voici 2 schémas reprenant une première partie du tableau électrique (il s'agit en fait de l'armoire électrique 1 de l'installation) :



Armoire électrique 1

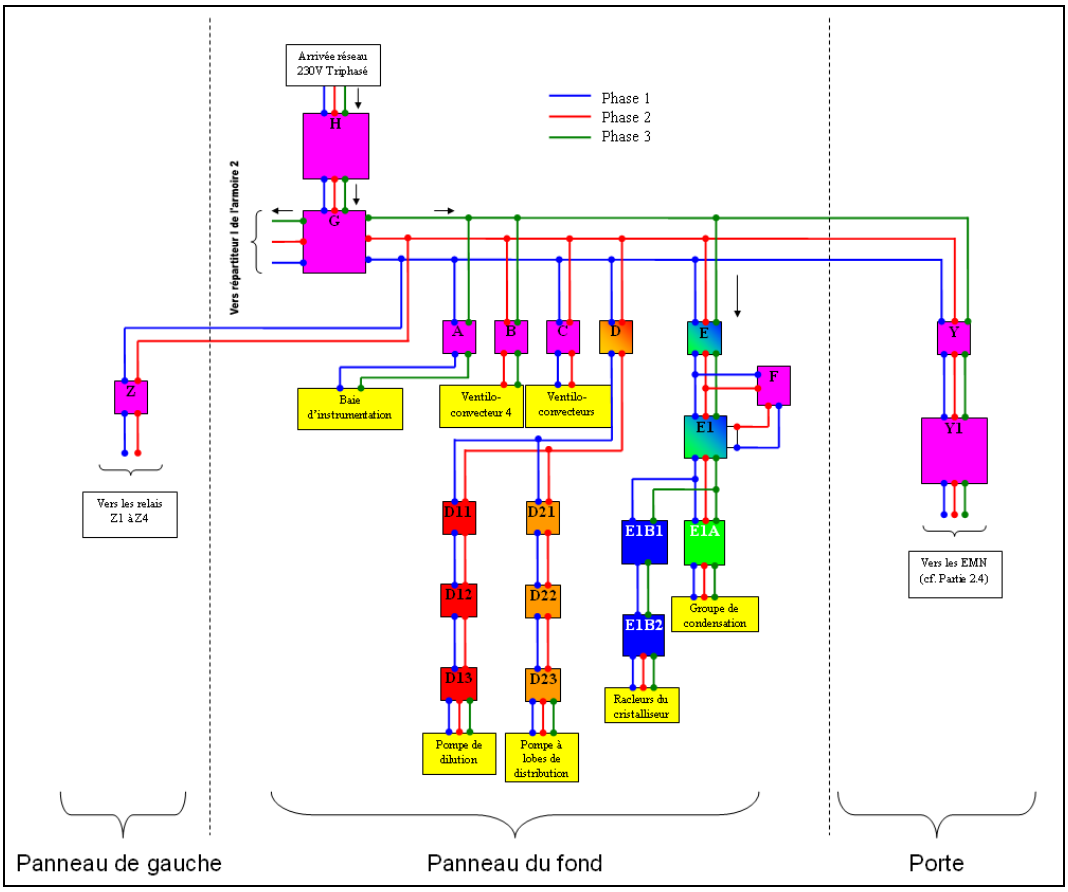
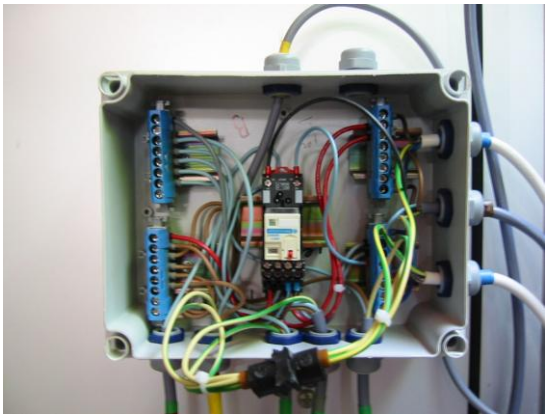


Schéma de l'armoire électrique 1

On constate sur les deux précédentes figures que le groupe de condensation et les racleurs du cristalliseur sont commandés par l'intermédiaire d'un relais « E1 ». Comme la boucle de génération est pour l'instant commandée manuellement, ce relais sera simplement actionné par un interrupteur (noté « F »).

On constate également sur les deux figures ci-dessus que la pompe de dilution et la pompe à lobes de distribution sont commandées respectivement par les relais « D11 » et « D21 ».
En effet, comme on peut le voir sur la Figure 80, pour chaque pièce se trouve un petit boîtier électrique : 1 boîtier au premier, 2 au deuxième et 1 au troisième. Au deuxième étage se trouvent 2 boîtiers car le ventilo-convecteur 4 est alimenté par un circuit à part (dans la pratique les deux boîtiers du deuxième étage n'en forment qu'un seul (cf. Annexe 6).



Boîtier électrique d'étage

Ces boîtiers permettent pour chaque pièce d'alimenter en puissance les ventilo-convecteurs et leurs pompes. Ils abritent également un ou plusieurs relais repérés « Zi » (ils sont tous identiques) qui sont renvoyés à l'armoire électrique. L'armoire accueille ainsi quatre relais (repérés « Z1 » à « Z4 ») qui commanderont l'alimentation des pompes de circulation (pompe à lobes P1 et pompe de dilution P2) par l'intermédiaire des relais « D11 » et « D21 » lorsqu'au moins un des utilisateurs mettra en route la climatisation dans une des pièces.

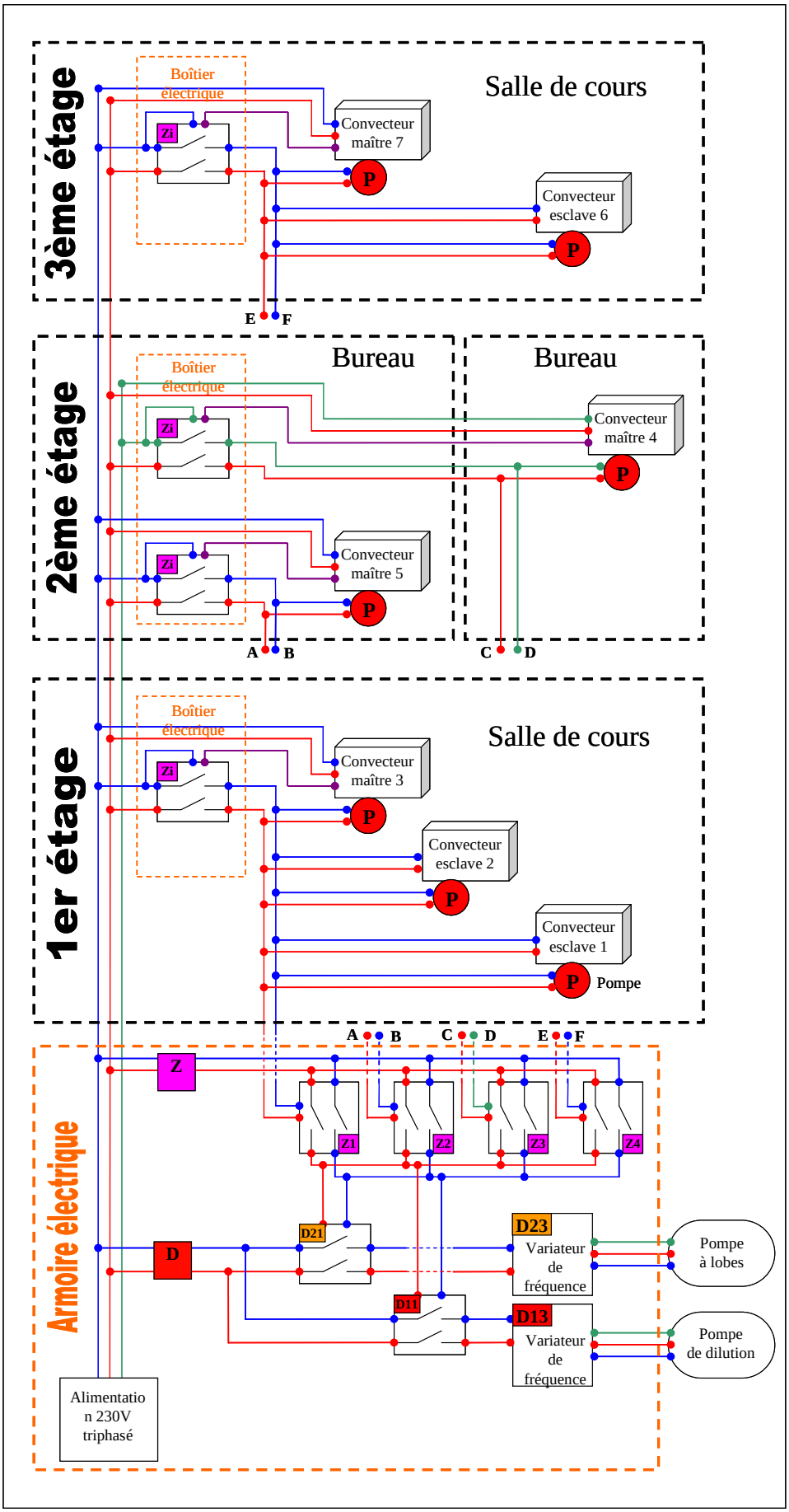


Schéma électrique de la mise en route de la boucle de distribution

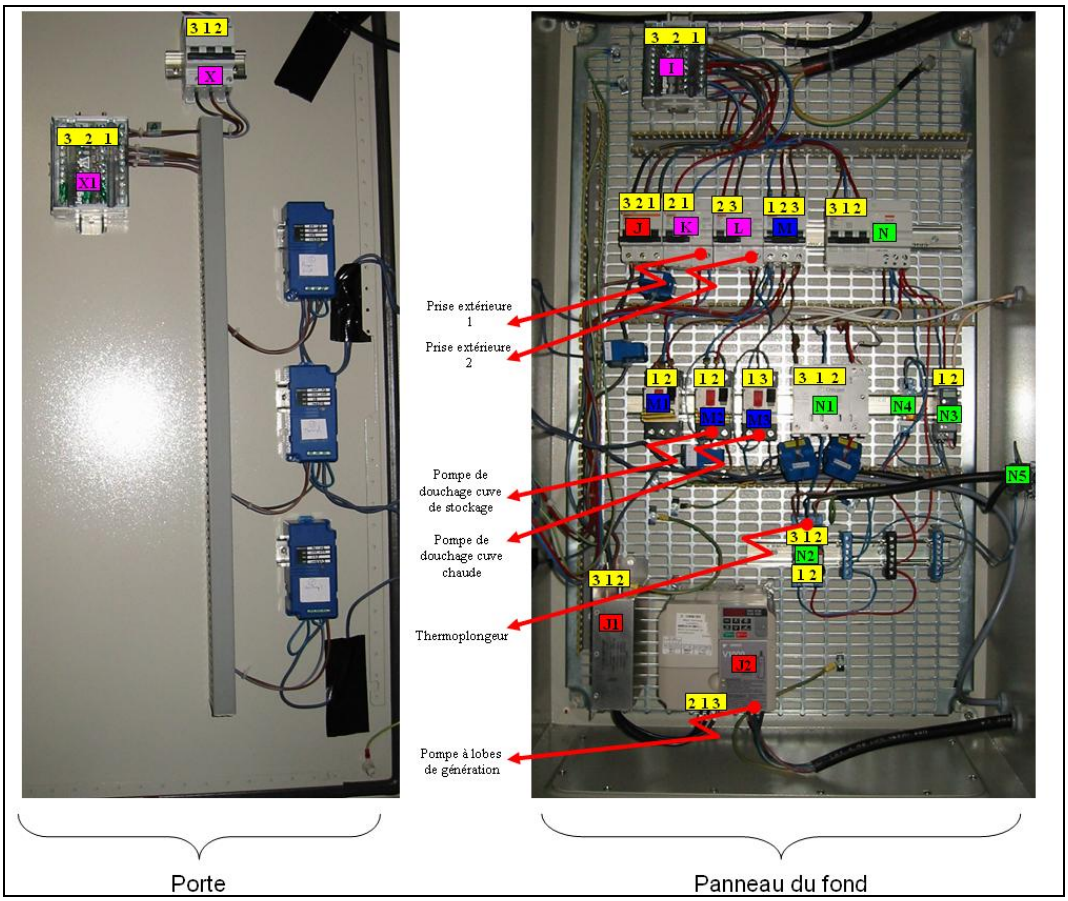
L'Annexe 6 reprend de manière plus pratique les schémas de branchement de ces relais.

Le fonctionnement d'un ventilo-convecteur :
Son alimentation électrique se fait en deux endroits : la petite pompe d'alimentation en sorbet et les ventilateurs internes. Le débit de la pompe propre au ventilo-convecteur étant constant (en réalité 3 positions existent sur chaque petite pompe), depuis les pièces à climatiser seuls deux paramètres sont réglables pour obtenir le niveau de température souhaité :

- La vitesse de rotation des ventilateurs internes (3 positions)
- La « hauteur de coupure » du thermocouple du ventilo-convecteur

En effet, un ventilo-convecteur possède un potentiomètre qui permet de régler cette « hauteur de coupure », c'est-à-dire que sitôt que la température souhaitée est atteinte, le thermocouple commande l'arrêt de l'alimentation électrique du ventilo-convecteur (pompe et ventilateurs). Comme ces « coupures » risquent d'être fréquentes lorsque la pièce aura obtenue la température désirée (puisque le thermocouple oscillera autour de sa température consigne), la pompe du ventilo-convecteur devra donc être en mesure de supporter ce traitement. Il en sera de même pour les pompes de circulation du sorbet (pompes P1 et P2) qui seront pilotées par des relais comme évoqué précédemment. Rappelons toutefois que 4 pièces sont climatisées ce qui rend moins probables les coupures simultanées de tous les relais de l'armoire et donc des deux pompes de circulation.

La deuxième armoire permet quant à elle d'alimenter les autres éléments de l'installation et notamment de réguler la température de la cuve chaude :



Armoire électrique 2

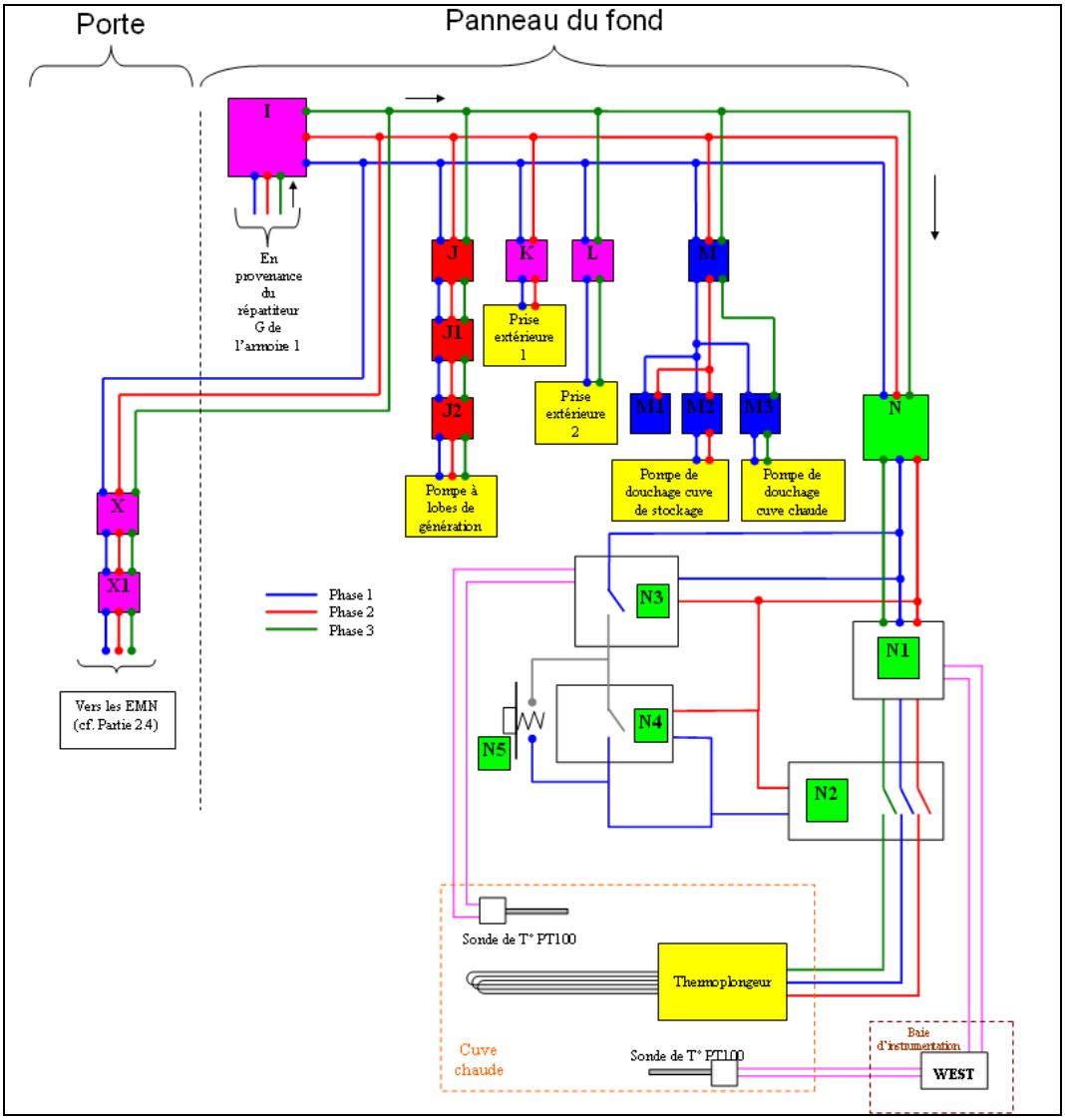


Schéma de l'armoire électrique 2

La cuve chaude est régulée par un thermostat (repéré « N3 », il régule la température à 35°C) relié à une sonde de température située à l'intérieur de la cuve chaude. C'est cette partie qui commandera la marche ou l'arrêt de l'alimentation du thermoplongeur (fonctionnement « tout ou rien »). Nous avons également placé une « sonde de sécurité » dans la cuve. En cas de défaillance du système de régulation et d'une augmentation anormale de la température, cette sonde commandera, par l'intermédiaire d'un afficheur West, la coupure du relais « N1 » et donc l'alimentation du thermoplongeur. L'afficheur West a ainsi été paramétré de manière à ce qu'il commande la coupure du relais « N1 » si la température dépasse 40°C. Cette régulation et son système de sécurité ont en outre nécessité l'installation d'un bouton poussoir. Il permet en effet lors du démarrage de la chauffe de fermer les relais « N4 » et « N2 ».

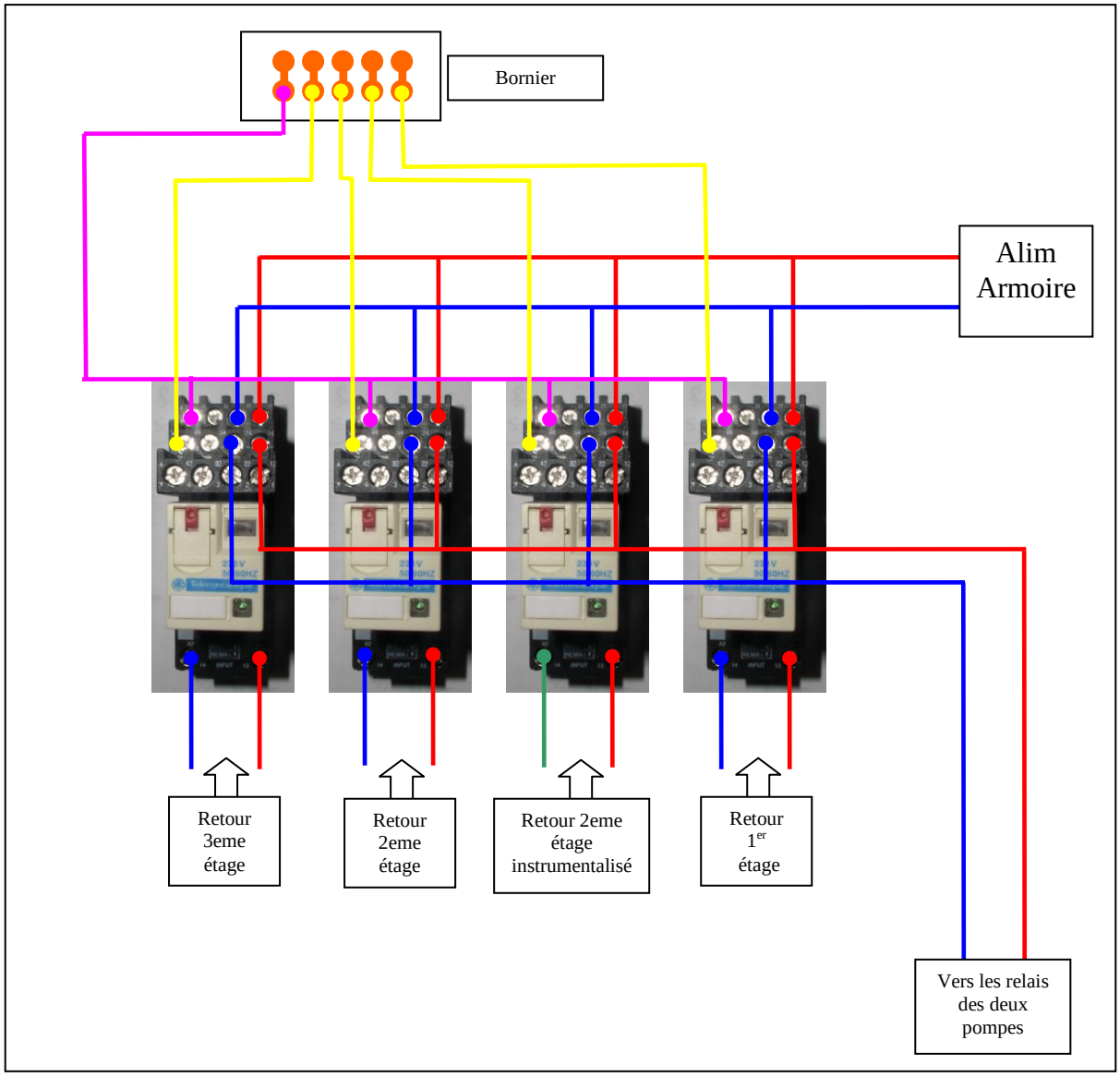
Dans le tableau ci-dessous sont répertoriés tous les éléments électriques des figures précédentes :

Elément	Désignation	Type	Remarque
Armoire 1			
Fond d'armoire			
A	Disjoncteur différentiel	Merlin Gerin C60N C16 / Vigi 30 mA	2 phases
B	Disjoncteur	Merlin Gerin C60N C10	2 phases
C	Disjoncteur	Merlin Gerin C60N C10	2 phases
D	Disjoncteur	Merlin Gerin C60N C25	2 phases
D11	Relais	TELEMECANIQUE LC1 D09	3 phases dont seules 2 utilisées
D12	Disjoncteur magnétothermique	TELEMECANIQUE GV2 ME07 / 1,6-2,5A	3 phases dont seules 2 utilisées
D13	Variateur de fréquence	TELEMECANIQUE Alvitar ATV11HU09M2E	Entrée 2 phases sortie 3 phases
D21	Relais	TELEMECANIQUE LC1 D09	3 phases dont seules 2 utilisées
D22	Disjoncteur magnétothermique	TELEMECANIQUE GV2 ME10 / 4-6,3A	3 phases dont seules 2 utilisées
D23	Variateur de fréquence	TELEMECANIQUE Alvitar ATV11HU29M2E	Entrée 2 phases sortie 3 phases
E	Disjoncteur	Merlin Gerin C60N C63	3 phases
E1	Relais	TELEMECANIQUE LC1 D6511	3 phases
E1A	Disjoncteur	Merlin Gerin C60N D40A	3 phases
E1B1	Disjoncteur magnétothermique	TELEMECANIQUE GV2 ME14 / 6-10A	3 phases dont seules 2 utilisées
E1B2	Variateur de fréquence	TELEMECANIQUE Alvitar ATV11HU29M2E	Entrée 2 phases sortie 3 phases
F	Interrupteur	Marche/Arrêt	2 phases
G	Répartiteur	LEGRAND 048 86	4 barreaux (dont terre)
H	Fusibles	TELEMECANIQUE GS1-JD3	3 phases
Panneau de gauche			
Z	Disjoncteur	Merlin Gerin C60N C10	2 phases
Z1 à Z4	Relais	TELEMECANIQUE RXM4AB2P7	4 phases dont seules 2 utilisées + 1 utilisée pour « bornier», cf. Annexe 6
Porte			
Y	Disjoncteur	Merlin Gerin C60N C10	3 phases
Y1	Répartiteur	LEGRAND 048 86	4 barreaux (dont terre)
Armoire 2			
Fond d'armoire			
I	Répartiteur	LEGRAND 048 86	4 barreaux (dont terre)
J	Disjoncteur	Merlin Gerin C60N C40	3 phases
J1	Filtre	SCHAFFNER A1000FIV2030SE	3 phases
J2	Variateur de fréquence	OMRON V1000 VZA 24P0	3 phases
K	Disjoncteur différentiel	Merlin Gerin C60N C20 / Vigi 30 mA	2 phases
L	Disjoncteur différentiel	Merlin Gerin C60N C20 / Vigi 30 mA	2 phases
M	Disjoncteur	Merlin Gerin C60N C16	3 phases
M1	Disjoncteur magnétothermique	TELEMECANIQUE GV2 ME14 / 6-10A	Non utilisé
M2	Disjoncteur magnétothermique	TELEMECANIQUE GV2 ME10 / 4-6,3A	3 phases dont seules 2 utilisées
M3	Disjoncteur magnétothermique	TELEMECANIQUE GV2 ME04 / 0,40-0,63A	3 phases dont seules 2 utilisées
N	Disjoncteur différentiel	Merlin Gerin C60N B16 / Vigi 30 mA	3 phases
N1	Relais statique	CROUZET GNR25DCZ	3 phases
N2	Relais mécanique	FINDER 62.33.8.230.0040	3 phases
N3	Thermostat	Thermostat numérique JUMO B 70.1050.0	
N4	Relais mécanique	FINDER Type 40.52	1 phase
Panneau de droite			
N5	Bouton poussoir	TELEMECANIQUE ZBE-101	1 phase
Porte			
X	Répartiteur	LEGRAND 048 86	4 barreaux (dont terre)
X1	Disjoncteur	SCHNEIDER 10A	3 phases

Les composants électriques de l'installation (contrôle de puissance)

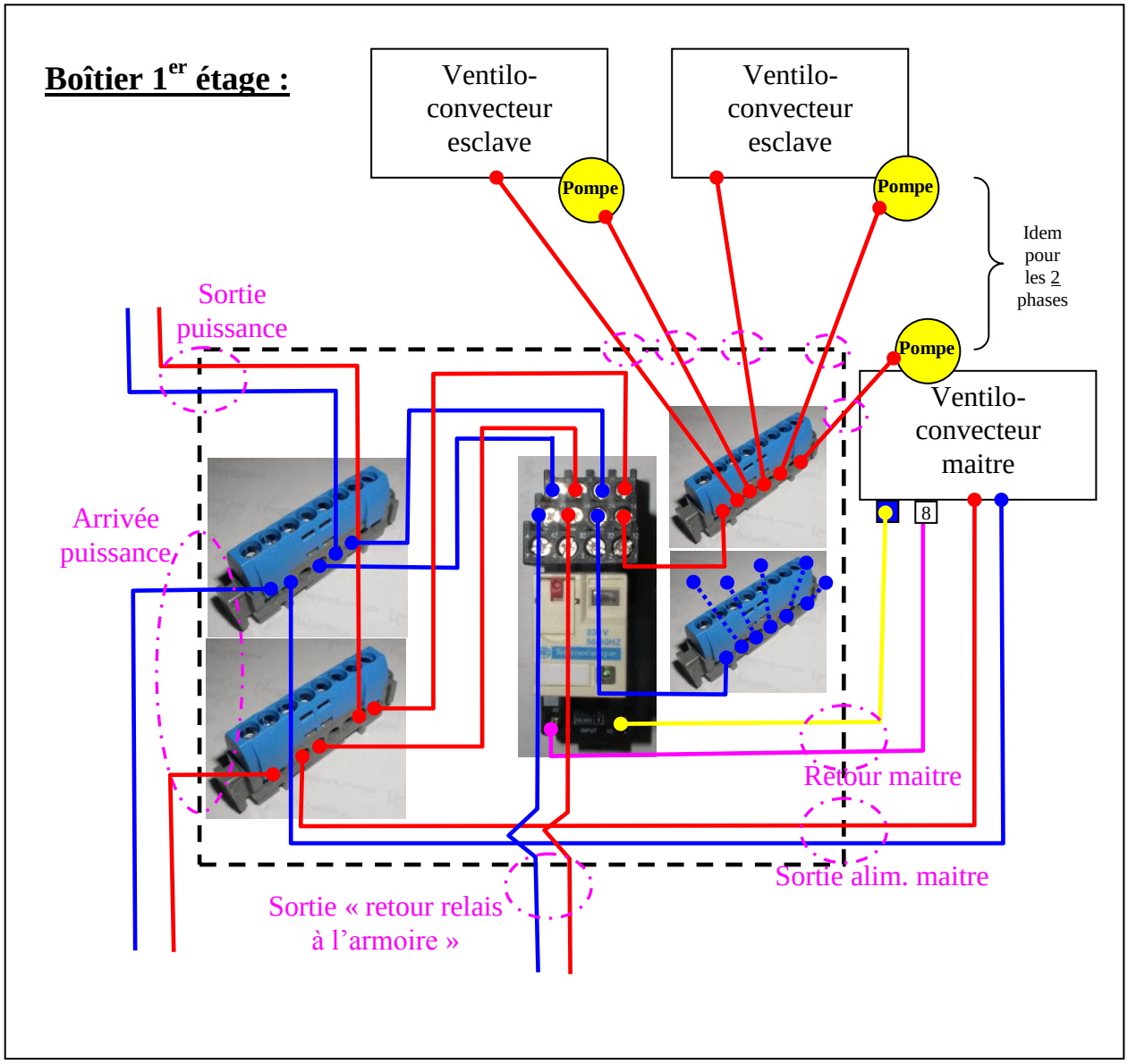
Annexe 6. Câblage d'alimentation des ventilo-convecteurs

Dans l'armoire :



Le bornier est destiné à permettre d'installer des indicateurs visuels à l'extérieur de l'armoire indiquant quels sont les étages où les ventilo-convecteurs sont en marche.

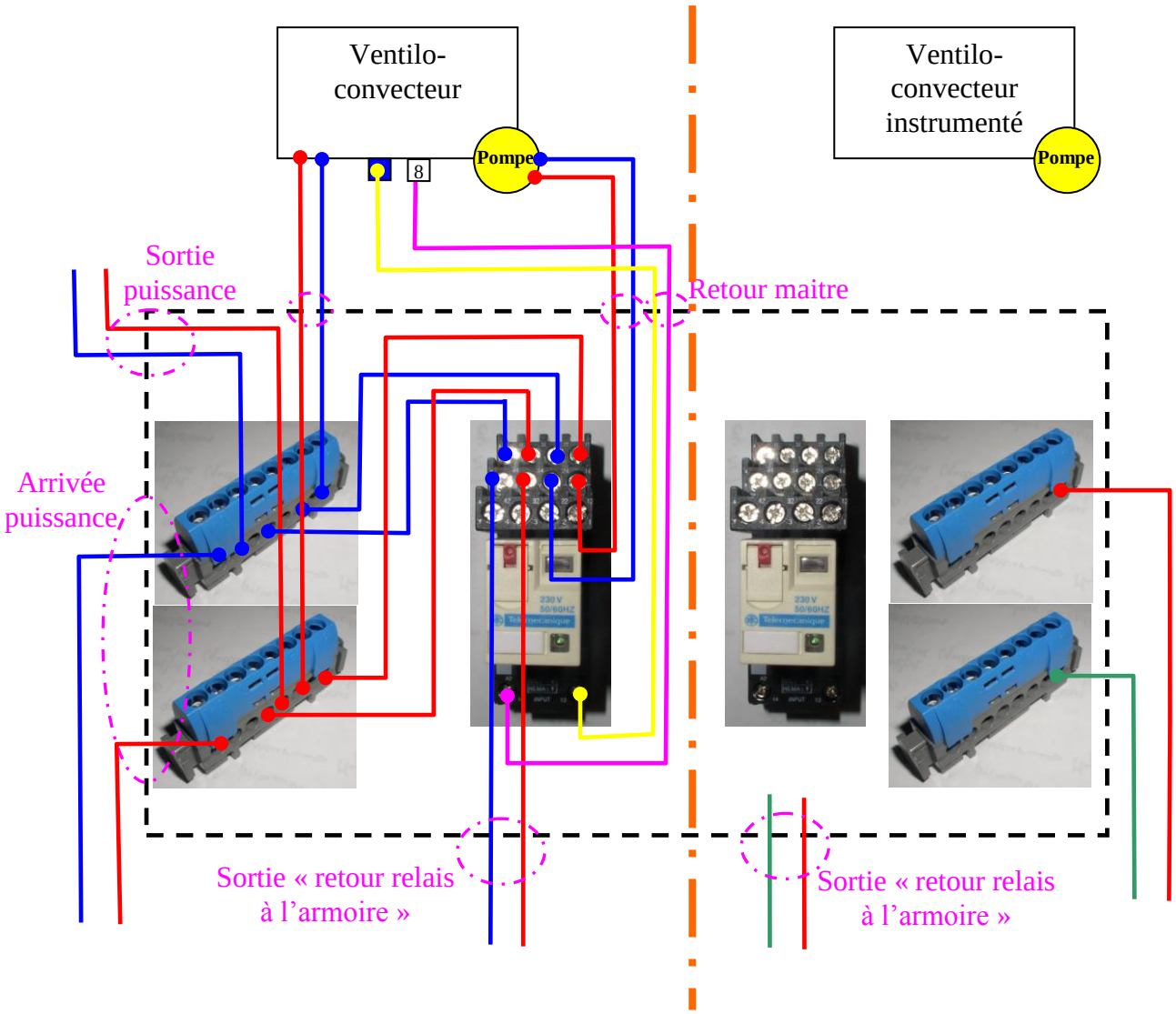
Dans les boîtiers :



Remarque : Dans la pratique le fil schématisé ici en jaune et positionné sur une borne bleu du ventilo-convecteur est directement relié à la borne d'alimentation en puissance bleu du ventilo-convecteur. Ce fil jaune a donc été remplacé par un fil à l'intérieur du boîtier partant de l'arrivée puissance (bleu) jusqu'au relais (cela est vrai pour tout les boîtiers).

Boîtier 2eme étage :

Montage identique (seule les phases sont différentes et il n'y a pas de « sortie puissance » pour le ventilo-convecteur instrumenté)



Boîtier 3eme étage :

Idem boîtier 1er étage sans la sortie puissance et avec un seul ventilo-convecteur esclave.

Annexe 7. Remplissage du « masque » EXCEL de récupération de données des capteurs

1. Ouvrir le fichier Excel « masque manip » et en enregistrer une copie avec le nom de l'essai à traiter.

2. Récupérer les deux fichiers issus de l'acquisition (un fichier Excel et un fichier texte).
   - Ouvrir le fichier texte (commentaire)
   - Tout copier, sauf la première ligne
   - Coller dans le masque (FEUIL1 case D1)
   - Supprimer les commentaires redondants

   - Ouvrir le fichier Excel d'acquisition
   - Tout copier (colonnes A à AI), sauf la première ligne
   - « Collage spécial » (valeurs) dans le masque (FEUIL1 case F2)

3. Dans le masque, aller dans la feuille « R407C » :
   - Copier la colonne à partir de la case F9
   - Ouvrir EES **(ne pas oublier dans « Option→Preference→Unit system » de mettre les températures en °C et les pressions en Bar, energie en kJ)**
   - Coller dans EES, taper entrée puis F2
   - Copier les résultats de EES (les enthalpies massiques)
   - Coller dans la case G9 de la feuille « R407C » (attention, éventuellement faire les copier/coller en plusieurs fois si il y a beaucoup de points)
   - Recommencer 3 fois la même opération de copier/coller avec les cases L9/M9, R9/S9 et X9/Y9

4. Toujours dans la feuille « R407C » du masque, modifier le temps de début et de fin des courbes (12), (13), (15) et (14). Les temps de début et de fin des courbes doivent correspondre à la mise en marche et à l'arrêt du Groupe froid (consulter la « FEUIL1 » pour les déterminer). Repérer sur la feuille « R407C » ces temps de début et de fin par des lignes rouges par exemple.

5. Dans la « FEUIL1 » du masque, renseigner éventuellement les fractions massiques en hydrates des échantillons sur le premier graphique (rectangles rouges).

6. Toujours dans la même feuille, et si des photos de la position des balais ont été prises lors de l'expérience :
   - Insérer les photos dans les cadres bleus (photo1, 2 etc.).
   - Mettre les photos à l'échelle (se servir de la droite verte qui correspond à la largeur de l'écrou)
   - Ajuster les cadres rouges (leur hauteur doit correspondre à l'espacement entre les deux balais)
   - Remplir le tableau bleu (case AX66)

Remarque : Dans la feuille « R407C », les cases G3 et M3 (rouge et verte) permettent de tracer le cycle primaire à un instant donné. Penser également à vérifier les axes d'abscisse et d'ordonnés des graphes.

Annexe 8. Remplissage du « masque » EXCEL de récupération de données des EMN

1- Ouvrir le fichier Excel « masque EMN »

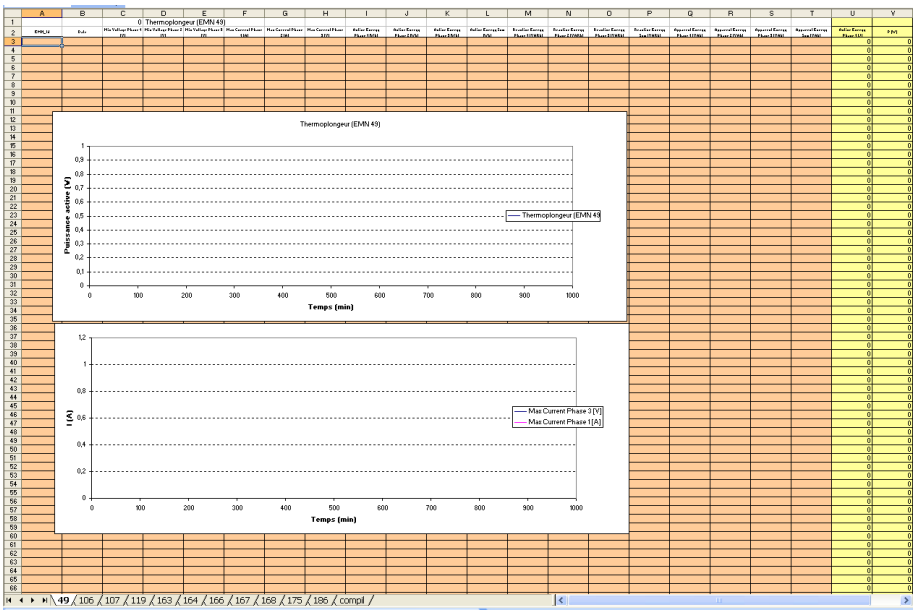
2- Ouvrir le fichier de données Excel « 049_intl_année_mois », copier l'ensemble des données (sauf la première ligne).

3- « Collage spécial valeur » dans la feuille « 49 » du masque EMN. Changer les points en virgules.

4- Recommencer avec les autres EMN (106, 107, 119, 163, 164, 166, 167, 168, 175, 186).

5- Enregistrer le nouveau fichier avec un nouveau nom.

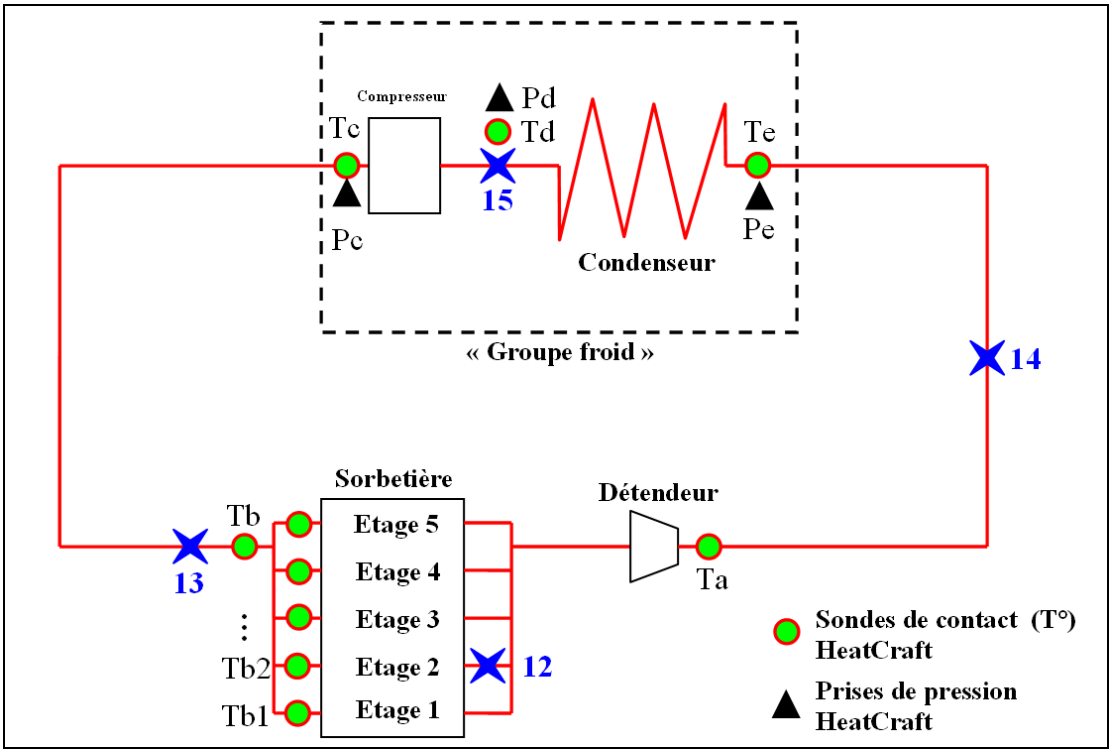
Voici comment se présente ce masque :



A chaque feuille correspond un numéro d'EMN. La dernière feuille nommée « compil » reprend le graphe de toutes les feuilles et permet notamment de vérifier que la mesure effectuée au niveau du disjoncteur général est bien égale à la somme de celles effectuées sur chaque élément.

Annexe 9. Mesures complémentaires sur la boucle primaire

Une des campagnes de mesure a été effectuée en partenariat avec la société HeatCraft. Cette séance d'essais est très intéressante puisque de nouveaux capteurs ont été temporairement installés par les techniciens d'HeatCraft. La figure suivante schématise leurs localisations et reprend celles propres à l'installation :



Localisation des capteurs temporaires HeatCraft

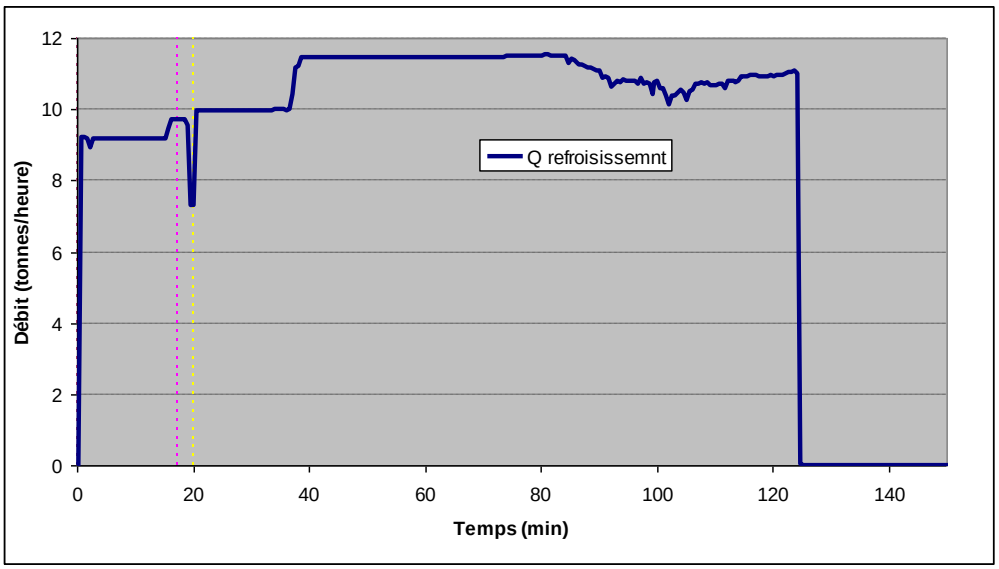
Les capteurs fixes sont numérotés de 12 à 15. L'équipe HeatCraft a placé 10 sondes de contact (posées au contact de l'extérieur des tubes à l'aide d'une pâte de contact et entourées d'isolant) et 3 capteurs de pression. Seuls 3 capteurs de pressions ont put être installés car la boucle primaire ne dispose de « prises de pression » qu'au niveau du groupe de condensation.

Dans un premier temps il a pu être vérifié si les capteurs du prototype sont en accord avec ceux d'HeatCraft (notamment les couples de points 15/d et 13/b situés presque au même endroit). HeatCraft a placé des capteurs de température (Tb1 à Tb5) en sortie de chaque plaque de la sorbetière afin de vérifier la bonne répartition de la puissance du fluide frigorigène sur tous les étages (échangeurs) de la sorbetière.

Les conditions opératoires initiales de l'essai sont les suivantes :

Fréquence d'alimentation des racleurs du générateur : 50 Hz
Fréquence d'alimentation de la pompe de génération : 32 Hz

Le débit de la pompe a ensuite été changé au cours de cet essai. Voici le relevé des mesures de débit :



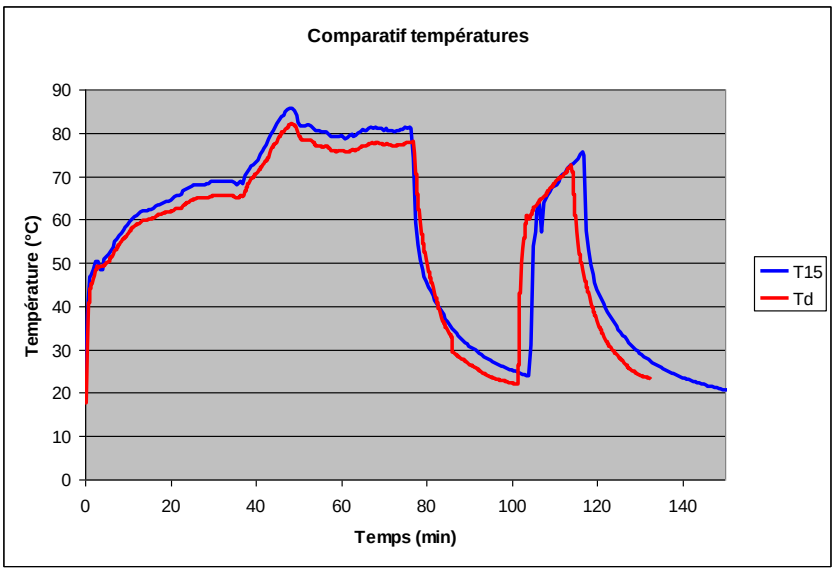
Relevés du débit de la pompe de génération lors de l'essai avec HeatCraft

Au cours de cette séance d'essais, la boucle primaire a été arrêtée au bout d'environ 80 minutes puis redémarrée environ 20 minutes plus tard. Dans l'étude qui va suivre, seules les 80 premières minutes de fonctionnement vont être considérées.

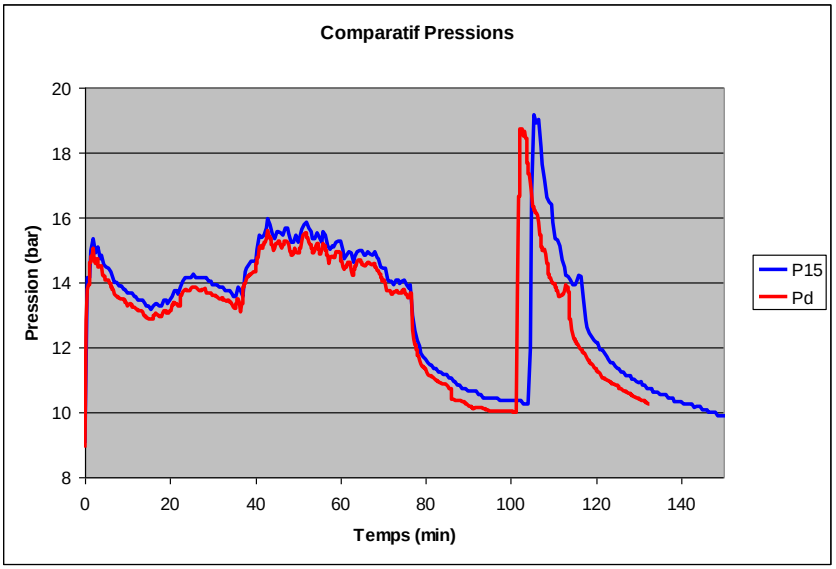
- **Comparatif des deux systèmes d'acquisition**

→ Comparatif des points « 15 » et « d » :

Cet endroit de la boucle primaire correspond à la sortie du compresseur. Le point « 15 » provient du système d'acquisition de l'installation et le point « d » de celui d'HeatCraft. Afin de pouvoir tracer sur le même graphique les relevés des deux capteurs, il a été pris comme point de départ t = 0 minutes le moment de démarrage du groupe de condensation.



Comparatif des températures des capteurs 15 et d

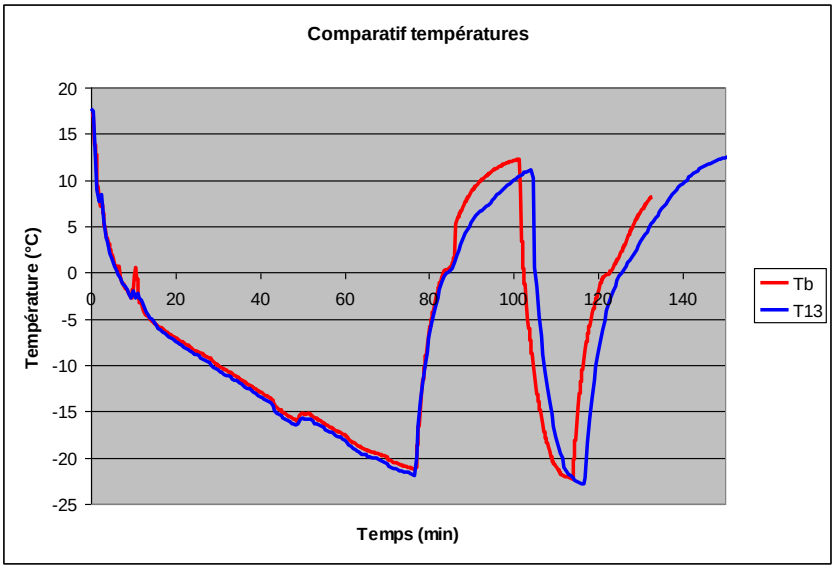


Comparatif des pressions des capteurs 15 et d

On peut dire ici que les capteurs d'HeatCraft et ceux de l'installation donnent des résultats assez similaires (4% d'écart pour la température en °C et 2% d'écart pour la pression). À $t \approx$ 100 minutes, il apparaît un décalage entre les deux systèmes d'acquisition. Ce décalage sera observé dans toutes les figures qui vont suivre. Il s'agit en réalité d'une simple « coupure » (de quelques minutes) du système d'acquisition d'HeatCraft.

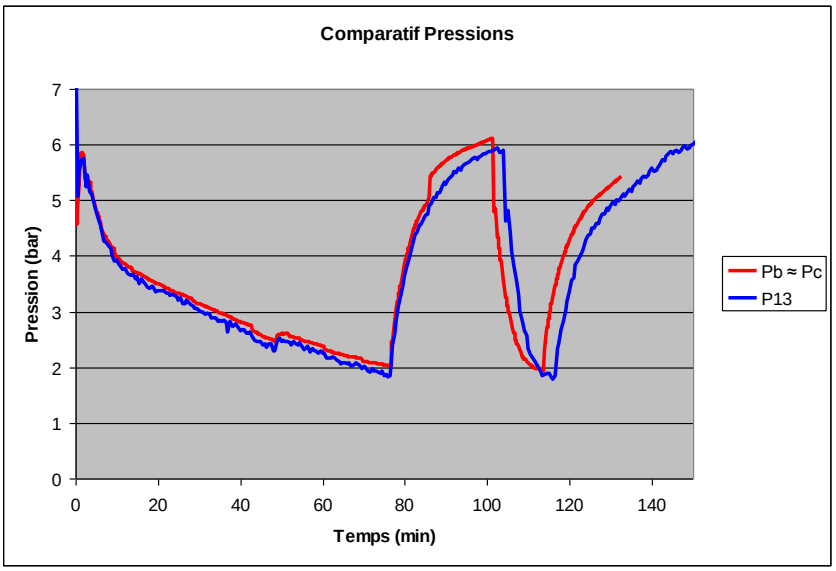
→ Comparatif des points « 13 » et « b » :

Il s'agit de la sortie du générateur, c'est-à-dire la sortie de l'évaporateur.



Comparatif des températures des capteurs 13 et b

Pour le comparatif des pressions, nous ne disposons pas de la pression au point b. Néanmoins, nous allons considérer que la pression au point « b » est voisine de celle régnant au point « c ».

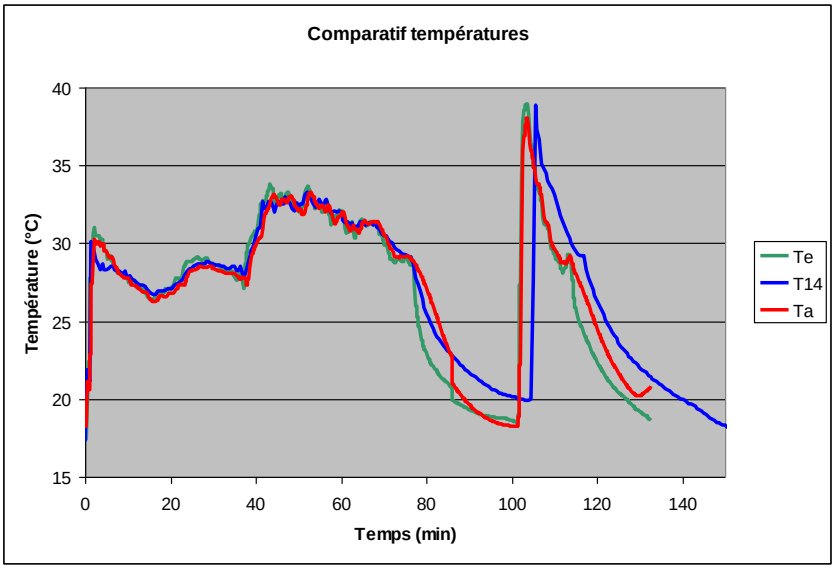


Comparatif des pressions des capteurs 13 et b

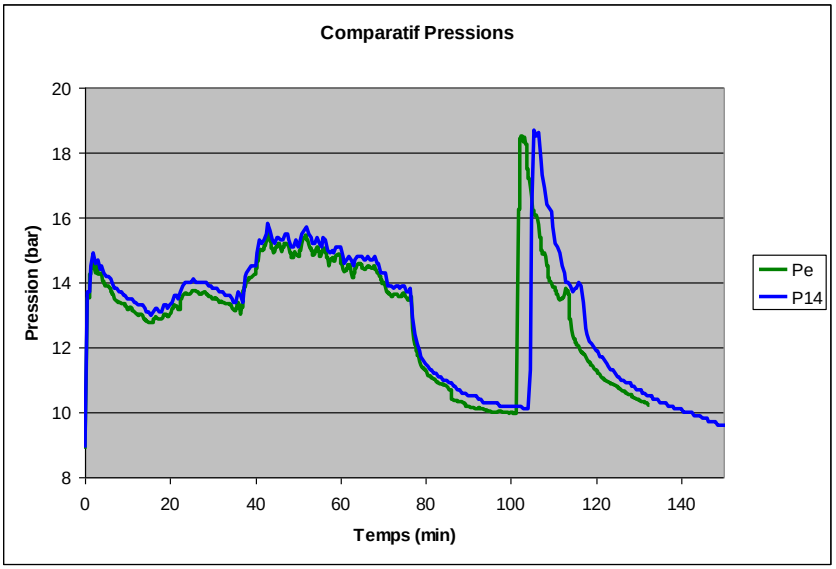
Ici aussi les résultats sont assez proches.

→ Comparatif des points « 14 », « a » et « e » :

Ces trois points sont situés entre la sortie du condenseur et l'entrée du détendeur.



Comparatif des températures des capteurs 14, a et e



Comparatif des pressions des capteurs 14 et e

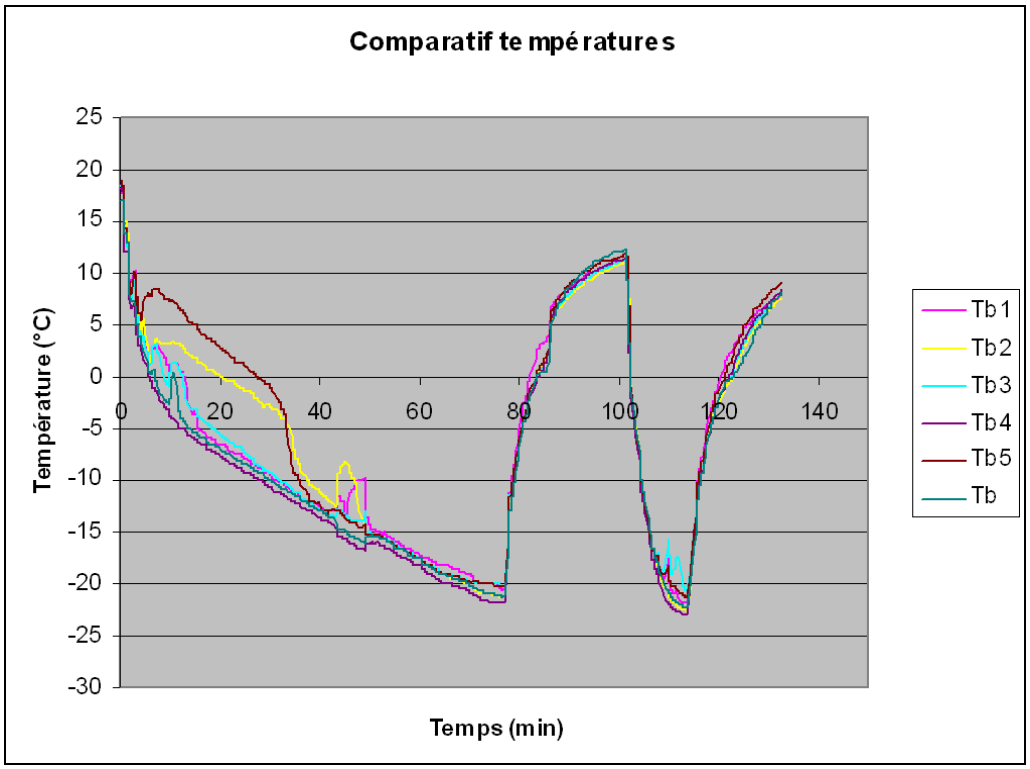
Cette fois encore les résultats sont assez proches.

A noter que le R407C suit le chemin dans cet ordre : e → 14 → a. Le point « e » se trouve dans le groupe froid lui-même situé en extérieur. Les points « 14 » et « a » se trouvent quant à eux en intérieur (dans le hall d'essais). Les tubes n'étant pas isolés, il est difficile de prédire l'influence de la température extérieure au tube le long de ce « chemin » sur le R407C. Entre les points « e » et « 14 », le fluide est soumis à des pertes de charges (coudes), or « P14 » semble être supérieur à « Pe ». L'étalonnage relatif des deux capteurs de pression et l'influence de la température extérieure au tube sur la pression interne expliquent sans doute cette légère différence.

La comparaison des deux systèmes d'acquisition nous confirme que nos capteurs sont cohérents.

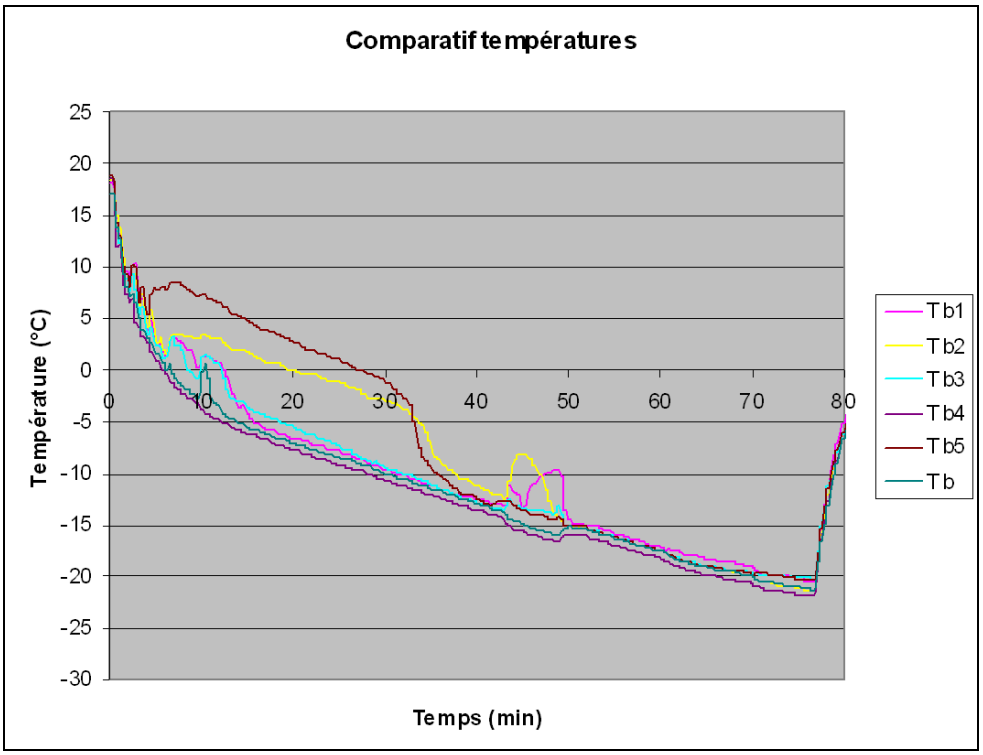
- **Le fonctionnement de la boucle primaire selon les capteurs d'HeatCraft**

Voici maintenant le graphe des mesures des sondes de contact effectuées par HeatCraft en sortie des 5 plaques :



Mesures des températures du R407C à la sortie de chaque plaque de la sorbetière

Zoom entre 0 et 80 min (avant que le groupe de condensation ne soit arrêté pour la première fois) :



Mesures des températures du R407C à la sortie de chaque plaque de la sorbetière (début d'essai)

On remarque ici que lors des 35 premières minutes de l'expérience, les températures de sortie des plaques 2 et 5 (notées Tb2 et Tb5 sur la figure ci dessus) sont plus élevées que les 3 autres d'environ 10°C. Il semble donc possible que la puissance ne se répartisse pas équitablement entre les 5 plaques ou tout au moins que le fluide primaire ne se comporte pas de la même manière dans toutes les plaques. Cependant, n'étant pas en mesure de mesurer le débit de R407C dans chaque plaque, nous ne pouvons pas savoir si la puissance absorbée dans chaque plaque est identique ou pas. Notons simplement que les bouchons transparents installés entre chaque étage semblent montrer que chacune des plaques se comportent de manière similaire (cf. formation de couches d'hydrates compactes dans la Partie 4.1.2).

Il semblerait donc que les puissances échangées sur les différentes plaques soient similaires, ce qui se traduirait par un débit différent dans les plaques puisque les températures de sortie ne sont pas identiques (durant les 35 premières minutes). Ajoutons enfin que cela est vrai si le débit en solution de TBAB est égal sur les 6 étages.

Plaçons maintenant les points de sortie de chaque plaque sur le diagramme enthalpique (durant les 80 premières minutes de l'essai). Nous disposons pour cela des températures Tb1 à Tb5. La pression en ces points sera considérée comme étant égale à Pc (pression en entrée du compresseur). Ainsi, avec la pression et la température en chaque point, la valeur de l'enthalpie massique du R407C à la sortie de chaque plaque peut être déterminée (toujours avec le logiciel EES):

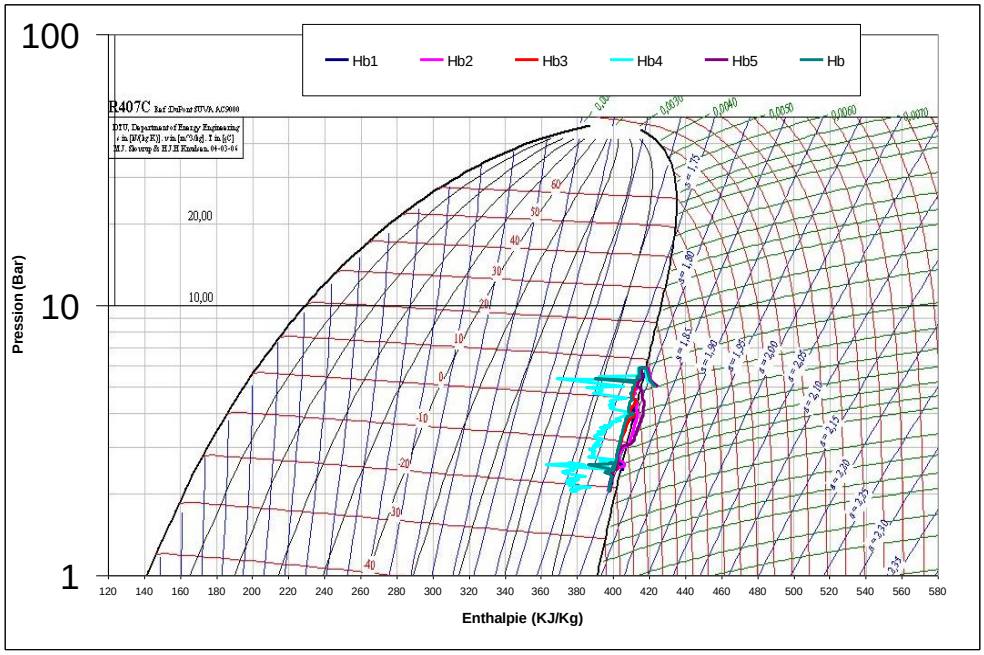
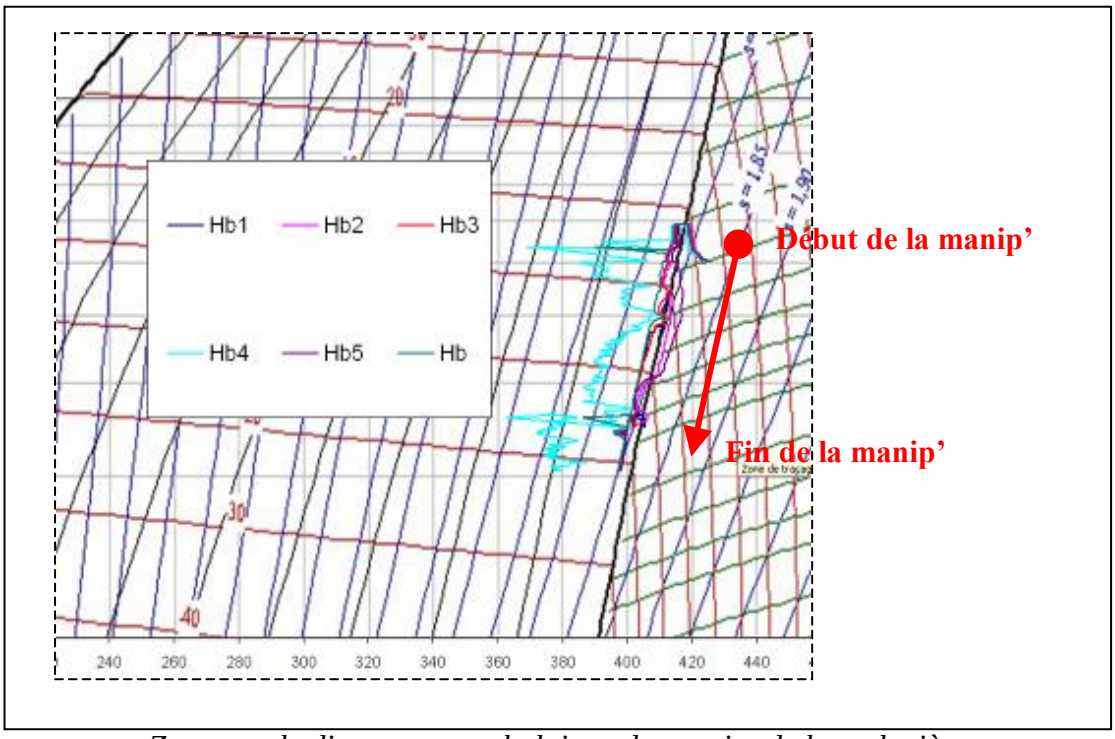


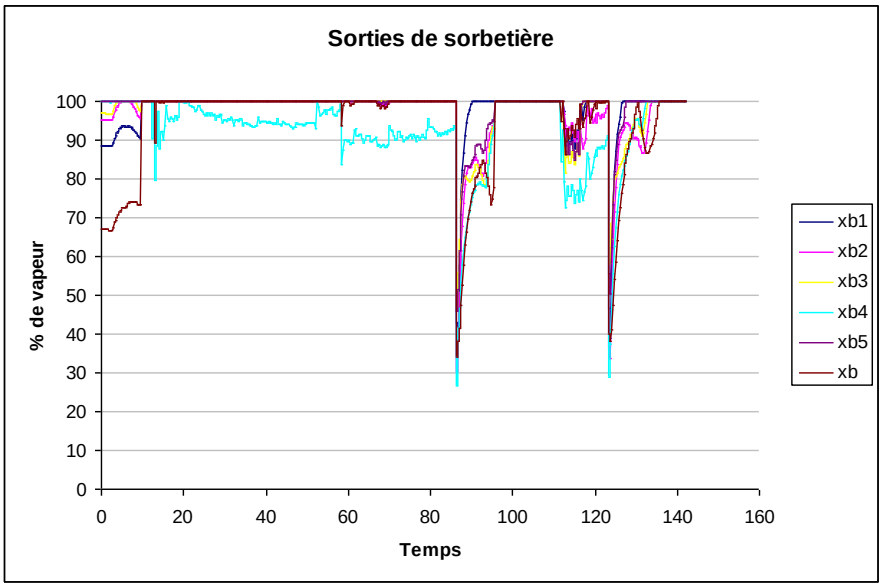
Diagramme enthalpique des sorties de la sorbetière



Zoom sur le diagramme enthalpique des sorties de la sorbetière

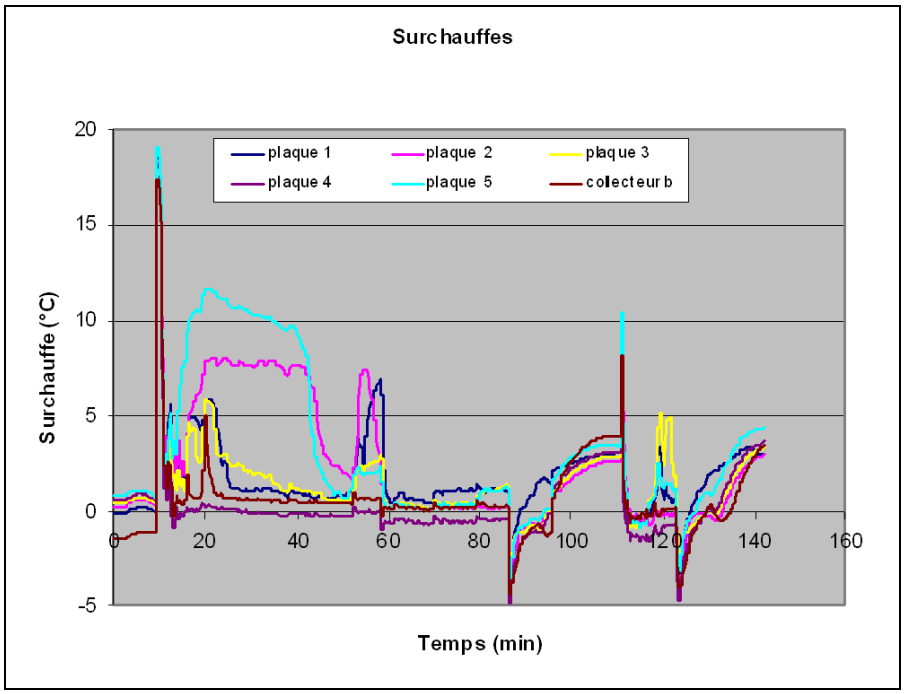
Une fois encore, les précisions des mesures, des résultats d'EES et du placement des points dans le graphique rendent délicate la lecture du graphique vue la sensibilité de l'état du R407C près de la courbe d'évaporation. Il semble qu'à la sortie des plaques 2 et 5 le R407C soit sous forme de vapeur sèche (à droite de la courbe d'évaporation). Les plaques 1 et 3 semblent également proches d'un état 100% vapeur avec des enthalpies proches de celles des plaques 2 et 5 malgré des températures ayant jusqu'à 10°C d'écart.

Le logiciel EES permet également de calculer la fraction massique de vapeur du R407C en fonction de P et T. Afin de remédier au manque de précision visuelle du diagramme enthalpique, les fractions massiques en vapeur du R407C à la sortie de chaque plaque vont être visualisées dans la figure suivante :



Fractions massiques en vapeur du R407C à la sortie de chaque plaque

Cette fois, il apparaît clairement que seule la sortie de la plaque 4 n'est pas intégralement sous forme de vapeur (avant le premier arrêt du groupe de condensation vers 80 minutes). La température Tb4 apparaît en effet légèrement inférieure aux autres (cf. figure ci dessus) et la conséquence énergétique en est rendue plus visible par l'évaluation de l'enthalpie. En effet, la surchauffe se faisant sur une vapeur sèche, une augmentation de température dans le domaine de vapeur sèche est beaucoup moins énergétique que dans le domaine diphasique (dans la « cloche »).



Surchauffe du R407C à la sortie de chaque plaque

Rappelons que nous avons fait l'hypothèse que la pression à chaque sortie de plaque est égale et équivalente à celle en entrée de compresseur. Le point b (collecteur des 5 sorties de plaques) ne semble cependant pas être affecté par la présence de liquide en sortie de la plaque 4. Ne connaissant pas le débit dans chaque plaque, il est difficile de savoir si la puissance absorbée par chaque plaque est équivalente. Néanmoins, comme déjà signalé, la croissance des couches d'hydrates sur les plaques est similaire ce qui laisse à penser que la puissance absorbée par chaque plaque y est approximativement égale. Le débit massique de R407C n'est donc peut-être pas réparti de manière tout à fait uniforme entre les plaques.

Toujours grâce aux calculs d'enthalpie réalisés avec le logiciel EES, les autres points mesurés par HeatCraft peuvent être placés dans le diagramme P/H.

Comme l'instrumentation d'HeatCraft ne mesurait pas forcément la pression aux endroits où étaient placées leurs sondes de température, les hypothèses suivantes ont été émises afin de pouvoir placer tout de même un maximum de point dans le diagramme :

- Pb ≈ Pb1 ≈ Pb2 ≈ Pb3 ≈ Pb4 ≈ Pb5 ≈ Pc (ce qui correspond à la « BP » du circuit)
- Pa ≈ Pe (ce qui correspond à la « HP » du circuit)

Voici donc les points a, b, c, d et e placés dans le diagramme enthalpique (pour les 80 premières minutes de fonctionnement, c'est-à-dire avant qu'on ne coupe une première fois le groupe de condensation.):

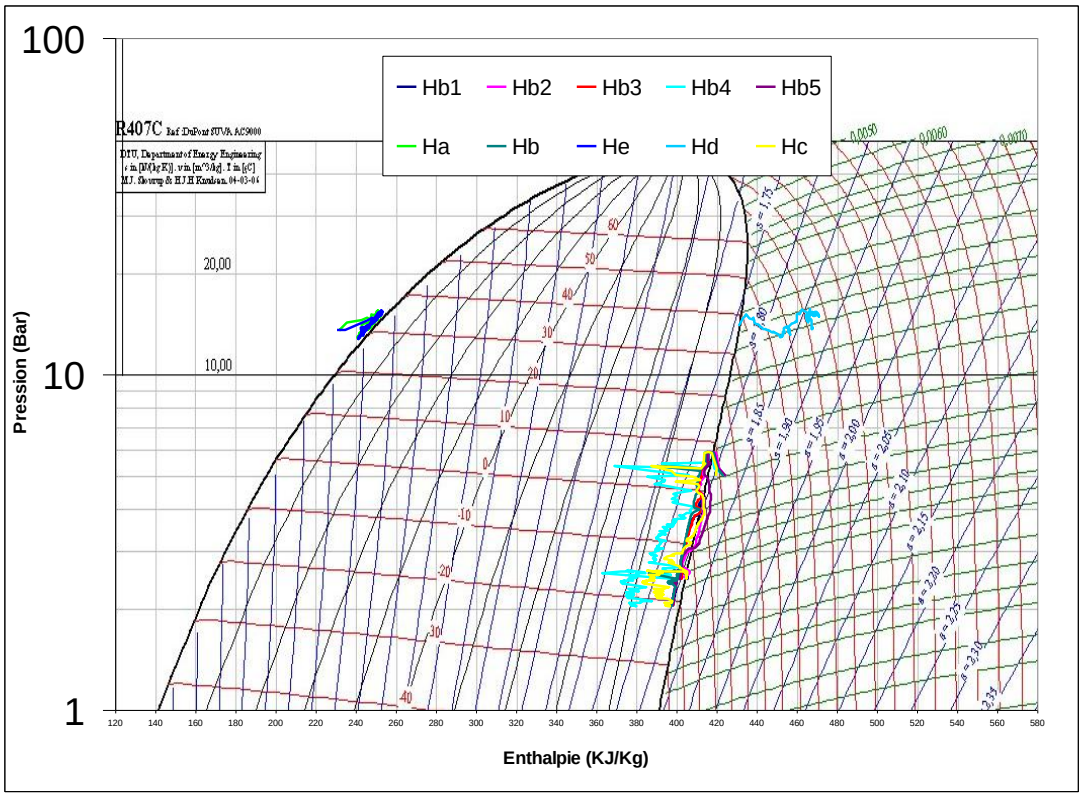


Diagramme enthalpique des capteurs d'HeatCraft

Au point « d » on constate qu'en sortie de compresseur on a bien du R407C 100% vapeur à une pression plus élevée (appelée haute pression). En sortie de condenseur on constate que le fluide est maintenu à cette pression et a été liquéfié à 100%. Le point « a » semble être dans le même état.

Annexe 10. Conditions opératoires des essais durant lesquels ont été effectuées les mesures de fractions massiques en hydrates

Expériences déroulées durant l'hiver 2009.

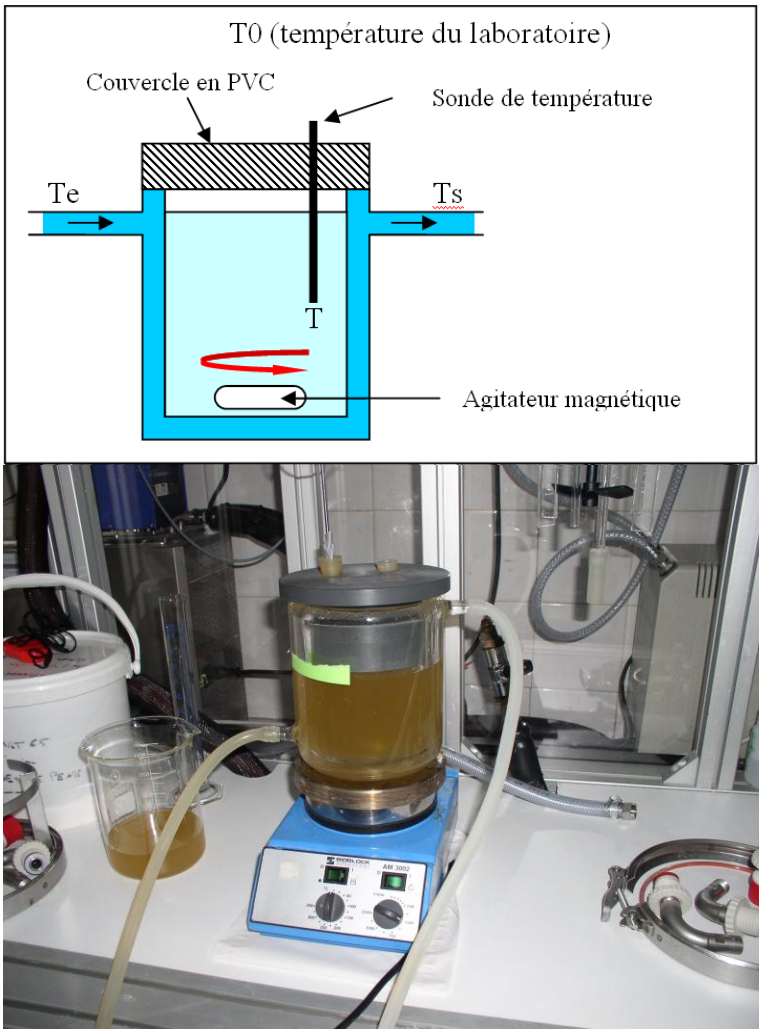
T10 et T11 ont été callés sur glace fondante.

2 Aérothermes en route sous les bâches

N° de l'essai	**Date**	**Alimentation de la pompe de génération**	**Alimentation des racleurs**	**T15 avant le début de la manip (température extérieure)**	**Nb d'échantillons**	**Remarques :**
1	24 Nov	32 Hz	50 Hz	15.9°C	2	
2	25 Nov	20 Hz	50 Hz	18.2°C	3	
3	26 Nov	32 Hz	50 Hz	13.6°C	4	
4	2 Dec	32 Hz	60 Hz	9.3°C	4	L'agitateur magnétique a du être changé
5		32 Hz	50 Hz	8.1°C	0	Echange avec la cuve chaude, thermoplongeur en route
6		32 Hz	70 Hz	11.9 °C	4	L'acquisition s'étant interrompue, elle est sur 2 fichiers
7	8 Dec	32 Hz	50 Hz	9.5°C	0	Douchage en route
8	9 Dec	32 Hz	50 Hz	9.5°C	0	
9		32 Hz	70 Hz	11.4°C	0	

Annexe 11. Méthode d'évaluation des fractions massiques en hydrates des échantillons

L'appareillage était constitué d'un réacteur en verre à double enveloppe d'une contenance d'environ 1 litre. La double enveloppe était alimentée par de l'eau en provenance d'un cryostat. Voici comment était configuré notre appareillage :



Hypothèse : Ts ≈ Te (le débit du cryostat est suffisamment important pour négliger la variation de la température du fluide).

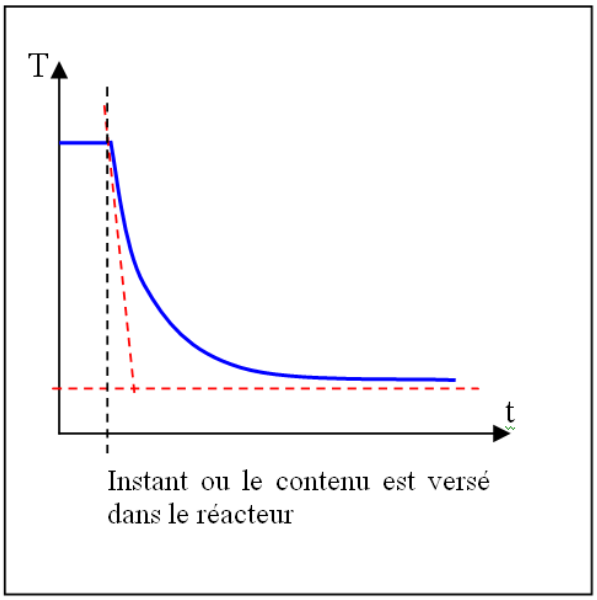
Pour un contenu liquide, le bilan ci-dessous exprime la relation entre la puissance reçue par le contenu et celles cédées au niveau de l'appareillage.

$$M \cdot Cp \cdot \frac{dT}{dt} = h \cdot A \cdot (Te - T) + h' \cdot A' \cdot (T0 - T) + W_{agitation} \quad \text{en W}$$

Avec :

M	Masse du contenu du réacteur
T	Température du contenu du réacteur
Cp	Capacité thermique du contenu (liquide) (J/kg/K)
h et h'	Coefficients de transfert (J/m²/s/K)
A et A'	Surfaces d'échange (m²)
$W_{agitation}$	Puissance transmise par l'agitateur (en $J.s^{-1}$) (négligée)

La température du contenu devrait évoluer de la manière suivante (dans le cas ou le contenu a une température initiale inférieure à celle du fluide du cryostat) :



- Lorsque T se stabilise :

$$h \cdot A \cdot (Te - T) = -h' \cdot A' \cdot (T0 - T)$$

Notons : $h \cdot A = \alpha$ et $h' \cdot A' = \beta$

$$\alpha \cdot (Te - T) = -\beta \cdot (T0 - T) \text{ (eq. 1)}$$

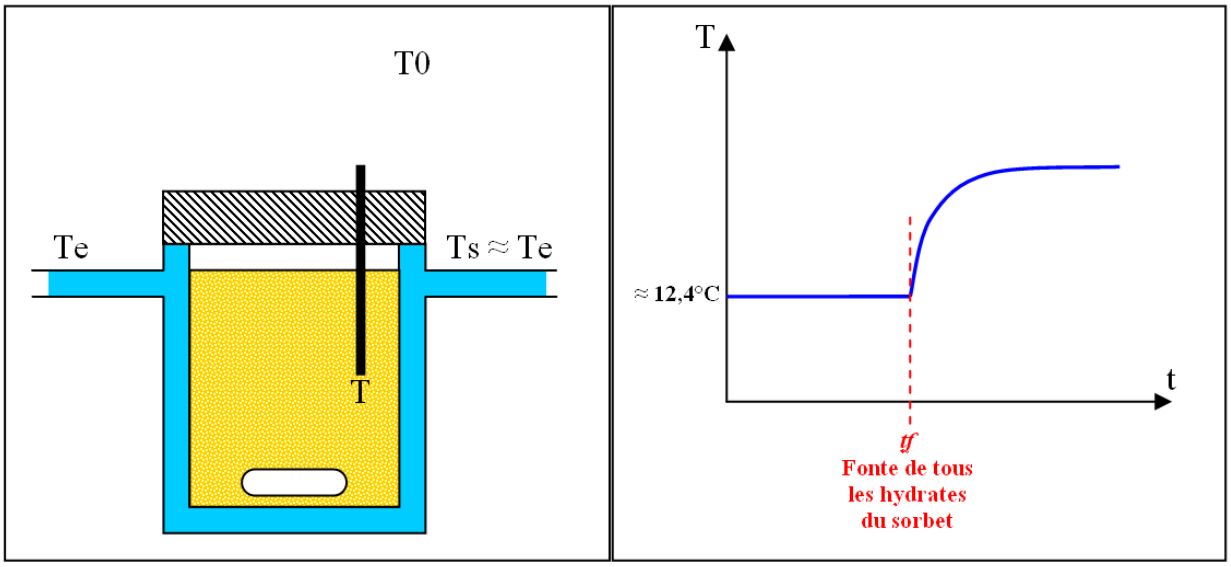
- A tout instant, la valeur de la pente $\frac{dT}{dt}$ va nous donner :

$$M \cdot Cp \cdot \frac{dT}{dt} = \alpha \cdot (Te - T) + \beta \cdot (T0 - T) \text{ (eq. 2)}$$

2 équations (eq. 1 et eq. 2), 2 inconnues « α » et « β ».

Cette expérience a été effectuée à 2 reprises avec une masse connue d'eau (température initiale d'environ 23°C) et avec une température de cryostat *Te* = 6°C. Une autre expérience similaire, mais avec une température de cryostat de 10°C a également été effectuée (*T0* étant elle aussi mesurée en direct par une sonde de température). Pour ces 3 essais de calibrations, nous obtenons des valeurs de α et β très proches que nous avons moyennées : α = 4,9078 et β = 0,21553.

Connaissant les caractéristiques α et β de ce « calorimètre », des relevés similaires de variation de température en fonction du temps ont été effectués sur des sorbets d'hydrates de TBAB. Pour observer la fonte du sorbet, une température *Te* du cryostat égale à 20°C a été utilisée.



Le bilan énergétique s'écrit dans ce cas là :

$$L \cdot \frac{dm}{dt} = \alpha \cdot (Te - T) + \beta \cdot (T0 - T) + W_{agitation}$$

Il n'y a pas de chaleur sensible dans cette équation (le sorbet étant au point de congruence, la température de changement de phase est constante).

Avec :

L Chaleur latente de fusion de l'hydrate de TBAB (J/kg)

m Masse d'hydrates (kg)

La fraction massique en hydrates de TBAB du sorbet étant par définition :

$$\%hydrates = \frac{m}{M}$$

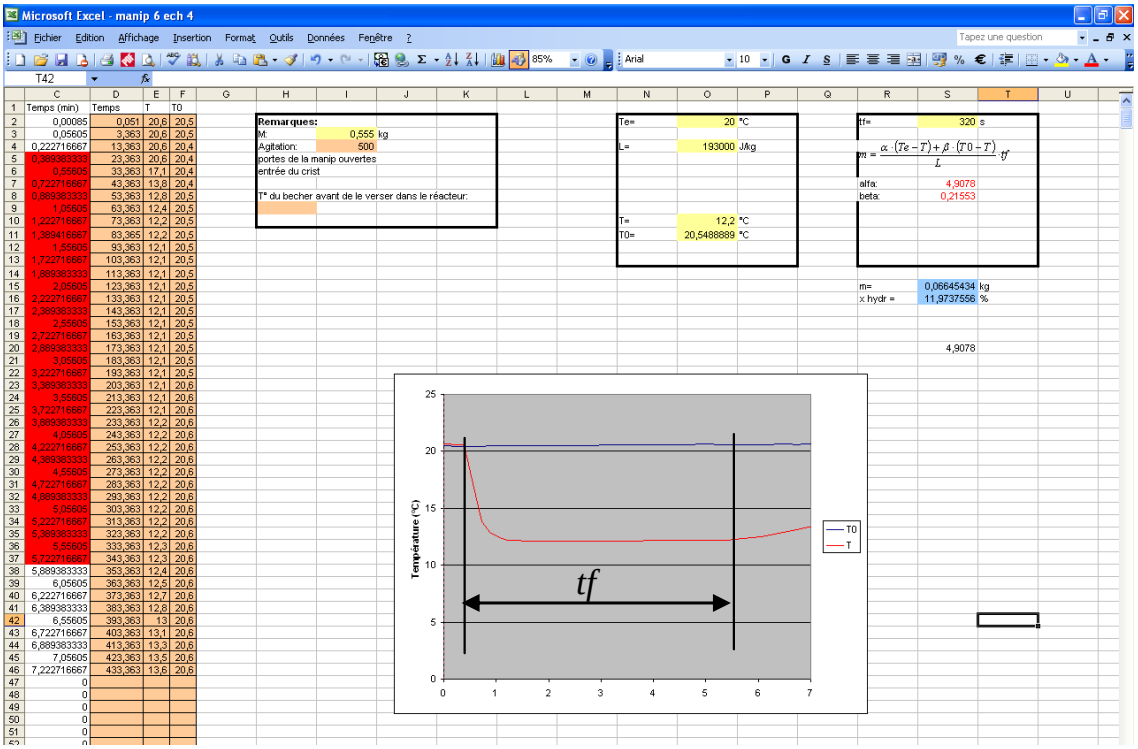
Avec :

M Masse du contenu du réacteur (sorbet)

On obtiendra la fraction massique en hydrates simplement en chronométrant le temps « *tf* » :

$$m \approx \int_0^{tf} \frac{\alpha \cdot (Te - T) + \beta \cdot (T0 - T)}{L} \cdot dt = \frac{\alpha \cdot (Te - T) + \beta \cdot (T0 - T)}{L} \cdot tf$$

Voici un exemple des résultats obtenus (pour l'échantillon 4 de « manip 6 » cf. Annexe 10) :



Sur la gauche de cette feuille Excel figurent les relevés de *T* (température dans le réacteur) et *T0* (température du laboratoire) en fonction du temps. On voit sur le graphe que la température *T* est au départ égal à *T0* car le réacteur n'a pas encore été rempli. La température amorce ensuite une descente lorsque le réacteur est rempli. Nous avons donc mesuré le temps de fusion *tf* depuis cet instant jusqu'à ce que le palier de température de fusion soit franchi.

A noter enfin que le temps pour transporter l'échantillon (dans un Dewar) depuis l'installation jusqu'au laboratoire était d'environ 3 minutes. Il est donc probable que ces mesures soient un peu sous estimées, une petite partie des hydrates ayant pus fondre lors du transport.

Annexe 12. Modes d'emploi

Boucle de génération :

Mise en route :

1.Vérification des vannes :
V10 et V11 fermées
V6 et V 7 ouvertes
2.Alimentation des baies de mesure
Alimenter l'armoire électrique 1 (H)
(A) → ON
Allumer les baies (en façade) et éventuellement l'acquisition Labview
3.Démarrage de la rotation des racleurs :
(E) → ON
(F) → ON
(E1B1) → ON
(E1B2) → régler le variateur de fréquence selon la vitesse de rotation désirée
4.Démarrage de la pompe de génération :
(J) → ON
(J1) → ON
(J2) → régler le variateur de fréquence selon le débit désiré
5.Démarrage du groupe de condensation :
(E1A) → ON
Mettre le bouton extérieur de l'armoire 1 sur la position ON.
Le groupe froid est muni d'une temporisation qui retarde son démarrage de 5 minutes

Précautions :

- Ne jamais faire fonctionner le groupe de condensation sans les racleurs et la pompe de génération en route.
- Vérifier la valeur du débit de la pompe de génération sur la baie de mesure.
- Si des bruits suspects ont lieu au niveau de la pompe (présence de trop d'hydrates, déclanchement de la soupape de sécurité…), arrêter tout les composants.
- Si le groupe de condensation s'arrête automatiquement (Arrivée de R 407c liquide dans le compresseur), le bouton de réarmement situé sur la face gauche de l'armoire 1 permet de le redémarrer (temporisation de 5 minutes là aussi).
- Surveiller la température du motoréducteur des racleurs. Pour cela on peut soit toucher (avec prudence) le carter du motoréducteur, soit, si les énergimètres sont branchés, surveiller l'intensité circulant dans celui-ci (EMN 167). Si le motoréducteur est brûlant, arrêter tout les composants de la boucle de génération.
- Surveiller, à travers les hublots transparents du générateur, que l'épaisseur de la couche d'hydrates ne soit pas trop importante. Dans le cas où des couches d'hydrates supérieures à environ 2 cm sont apparues sur les plaques du générateur, arrêter tout les composants ou passer en mode « décristallisation » (cf. section suivante de l'annexe)
- Penser à faire la purge d'air du générateur (située sur le dessus de ce dernier)

- Afin de surveiller l'état du sorbet, des échantillonnages peuvent êtres effectué au niveau des vannes p9 et p8 (toujours reverser les échantillons dans la cuve de stockage).

Décristallisation :

Le mode de décristallisation a pour but de fondre les couches d'hydrates formées sur les plaques du générateur. Cela permet soit de reprendre le mode de génération quelques minutes après (décristallisation périodique), soit de ne pas bloquer les racleurs au cas où les essais seraient arrêtés pour être repris plus tard (décristallisation finale).

Décristallisation périodique :

1.Vérification des vannes :
V12 et V13 ouvertes
2.Alimenter le douchage de la cuve chaude
(M) →ON
(M3) →ON
3.Alimenter le thermoplongeur
(N) → ON
(Les baies de mesure doivent également être en marche pour permettre l'asservissement du chauffage)
Appuyer sur le bouton poussoir (N5) (extérieur à l'armoire 2)
Il est préférable de penser à effectuer ces 3 premières étapes à l'avance. En effet, la vitesse de montée en température de la cuve chaude est de l'ordre de 0,2°C/min (12,5°C /heure).
4.Le mode génération est en cours
5.Arrêter le groupe de condensation
Mettre le bouton extérieur de l'armoire 1 sur la position OFF.
6.Maintenir l'action des racleurs
7.Arrêter la pompe de génération
(J2) → régler le variateur de fréquence sur la position « Arrêt »
8.Changer la position des vannes :
V10 et V11 ouvertes
V6 et V 7 fermées
9.Démarrage de la pompe de génération :
(J2) → régler le variateur de fréquence selon le débit désiré
10. Observer la fonte des couches d'hydrate à travers les hublots du générateur (cette étape nécessite un temps d'environ 5 minutes lorsque la cuve chaude est à 35°C)
11. Arrêter la pompe de génération
(J2) → régler le variateur de fréquence sur la position « Arret »
12. Changer la position des vannes :
V10 et V11 fermées
V6 et V 7 ouvertes
13. Démarrage de la pompe de génération :
(J2) → régler le variateur de fréquence selon le débit désiré

Décristallisation finale :

La procédure est la même. Le mode génération ne sera simplement pas repris à la suite. Pour être certains d'avoir entièrement fondu les couches d'hydrates dans le générateur (et ainsi permettre une reprise des essais plus tard), on pourra faire durer l'étape 7 plus longtemps.

Boucle de distribution :

Mise en route :

Les ventilos convecteurs sont arrêtés.
1.Vérification des vannes
V1, V2, V3, V4 et V5 doivent être ouvertes
2.Alimentation des pompes de circulation
(D) → ON
(D12) et (D22) → ON
3.Alimentation des ventilo-convecteurs
(B) → ON (ventilo-convecteur 4 instrumenté)
(C) → ON
(Z) → ON (alimentation des relais de commande)
4.Démarrage :
Démarrage par commande des ventilo-convecteurs :

- Vérifier, pour chaque ventilo-covecteurs, que les vannes d'entrée et de sortie sont ouvertes
- Mise en route d'un ou plusieurs ventilo-covecteur maitre.
- Ceci commandera automatiquement la mise en route des ventilo-convecteurs esclaves (et leurs pompes) et des 2 pompes de distribution (régler leur fréquence d'alimentation via les variateurs (D13) et (D23)).

Démarrage depuis l'armoire électrique:

- (Z1), (Z2), (Z3) ou (Z4) → ON (au moins 1). Ceci simule la mise en route des ventilo-convecteur et déclenchera la mise en route des 2 pompes de distribution (régler leur fréquence d'alimentation via les variateurs (D13) et (D23)).

5.Circulation du sorbet

- Afin de forcer le sorbet à circuler dans les ventilo-convecteurs, il est possible de fermer progressivement et précautionneusement la vanne V4. Attention, cela ne doit pas dépasser une durée d'environ 5 minutes.
- Purger le circuit de distribution au niveau de p4 et p5. Afin d'améliorer la purge en p5, il est possible de fermer progressivement et précautionneusement la vanne V5 pendant quelques secondes (porter des lunettes de sécurité).
- Il est également prévu des purges sur chaque ventilo-convecteurs.

Précautions :

- Vérifier que les petites pompes d'alimentation des ventilo-convecteurs ne surchauffent pas. Le débit de celles-ci est réglable grâce à un bouton à 3 positions.

Boucle de génération et boucle de distribution en même temps:

Cela ne pose pas de problème. Il faut simplement être en mesure de doubler sa vigilance.

Boucle de douchage de la cuve de stockage:

Le douchage de la cuve de stockage peut être mis en marche quelques soit la phase de fonctionnement.

Mise en route :

1.Vérification des vannes
P10 fermée
V8 et V9 ouverte
2.Démarrage de la pompe de douchage
Dans l'armoire 2 (celle de gauche) :
(M) → ON
(M2) → ON
Bouton sur la pompe → ON

Vidange du générateur :

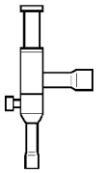
Le générateur peut être entièrement vidangé afin de pouvoir démonter les hublots et vérifier l'état des racleurs et des plaques. Pour cela, un tuyau souple a été connecté entre la vanne de vidange sous le générateur et la pompe de douchage (au niveau de p10).

1.Vérification des vannes :
V6, V7, V10, V11et V8 fermées
V9, p10 et vanne de vidange du générateur ouvertes
2.Alimentation des baies de mesure
Alimenter l'armoire électrique 1 (H)
(A) → ON
Allumer les baies (en façade). Cela permettra, grâce au capteur Pa1 de surveiller la variation de la hauteur de la solution de TBAB dans la cuve.
3.Démarrage de la pompe de douchage
Dans l'armoire 2 (celle de gauche) :
(M) → ON
(M2) → ON
Bouton sur la pompe → ON
4.Quand la pompe fonctionne, ouvrir rapidement une des deux vannes p8 ou p9
Cela permet de créer une prise d'air lors de la vidange du générateur
5.Surveiller la vidange
- Visualisation du niveau dans le générateur par les hublots transparents
- Visualisation du niveau dans la cuve sur le capteur Pa1 et par le trou d'homme de la cuve

6.Fin de vidange
Fermer p8 et p9
Fermer la vanne de vidange du générateur et p10
Arrêter la pompe de douchage
7.Maintenance du générateur
8.Re-remplissage du générateur
V6, V7 ouvertes
Pour que le remplissage du générateur soit plus rapide, ouvrir la purge d'air sur le dessus du générateur. Pour que cela soit encore plus rapide, ouvrir p8 ou p9. Dans ce

dernier cas, placer un récipient sous p8 ou p9 car de la solution peut couler pendant le remplissage.
Refermer les vannes p8 et p9.

Annexe 13. Caractéristiques de la vanne à pression constante



034L0032

Plage de régulation 0 - 5.5 bar, réglage usine 2 bar, pression de service max. 18 bar.Port d'accès: Vanne Schraeder ¼ in pour test pression. Température d'essai max KVP 12 - 22 = 28 barKVP 28 - 35 = 2...

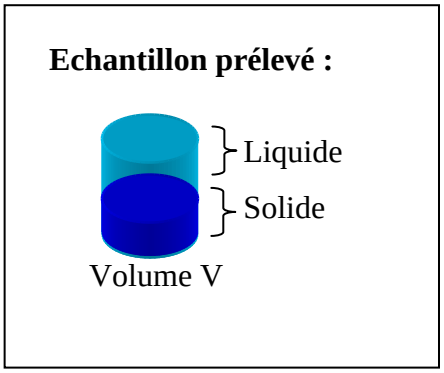
> Spécifications produit
> Labels de produit (4)
> Littérature (1)
> Sélection de code
> Homologations & Certificats (1)

SHARE

Caractéristiques	Valeur
type	KVP 35
Poids	1.038 [kg]
Access port	Pas
Approbation	C UL US LISTED
Approbation	GOST AN30
Approval file name	REFRIGERANT VALVE 53R0
Cv-value [USgal/min]	35,220
Réglage usine [bar]	2,00 bar
Factory setting [psig]	29,0 psig
Produit identique	034L1050
Type raccordement Entrée	à braser, ODF
Entrée [mm]	1 3/8 IN
Entrée [mm]	35 mm
Valeur Kv [m³/h]	8,000
Max. test pressure [bar]	25,0 bar
Max. test pressure [psig]	365 Psig
Pression max.de service [Pe]	18,0 bar
Pression max.de service	260 Psig
Medium temperature range [°C]	-45 - 130 °C
Medium temperature range [°F]	-50 - 265 °F
Type de Sortie	à braser, ODF
Taille Sortie	1 3/8 IN
Taille Sortie	35 mm
P band max. [bar]	1,5 bar
P band max. [psi]	22,0 psi
Format de l'emballage	Multi pack
Product description	Evaporator Pres. Reg.
Quantité par carton	7 pc
Rated capacity R134a [kW]	6,10 kW
Rated capacity R134a [TR]	1,90 TR
Rated capacity R22 [kW]	8,60 kW
Rated capacity R22 [TR]	2,80 TR
Rated capacity R404A/R507 [kW]	7,70 kW
Rated capacity R404A/R507 [TR]	2,40 TR
Rated capacity R407C [kW]	7,90 kW
Rated capacity R407C [TR]	2,60 TR
Fluides	HCFC
Fluides	HFC
Regulating range [bar]	0,0 - 5,5 bar
Regulation range [psig] Pe	0,00 - 80,00 psig

Annexe 14. Détermination des fractions massiques en hydrates à partir de mesures d'indices de réfraction

Pour un échantillon de sorbet prélevé on a :



Une mesure de l'indice de réfraction (sur une solution liquide) permet de déterminer la concentration de la solution en TBAB avec la relation suivante :

$IR(\omega_{TBAB}) = 1{,}333 + 0{,}178\ \omega_{TBAB}$ à 22°C (DARBOURET, 2005):

Ainsi, afin de déterminer la fraction massique de solide de l'échantillon, il faut effectuer deux mesures d'indice de réfraction :

- Une sur la fraction liquide après échantillonnage
- Une sur l'échantillon complet après fonte totale de la fraction solide

L'égalité molaire suivante est obtenue :

$M \cdot x_h \cdot \omega_N + \omega_{srl} \cdot (1 - x_h) \cdot M = M \cdot \omega_i$ pour un type d'hydrate formé

$M \cdot x_h \cdot \omega_{N1} + M \cdot x_h \cdot \omega_{N2} + \omega_{srl} \cdot (1 - x_h) \cdot M = M \cdot \omega_i$ pour deux types d'hydrates formés

Avec :

N	Nombre d'hydratation de l'hydrate
M	Masse de l'échantillon
x_h	Fraction massique en solide (en hydrates)
ω_{srl}	Fraction massique en TBAB dans la fraction liquide résiduelle
ω_i	Fraction massique en TBAB dans l'échantillon totalement fondu
ω_N	Fraction massique en TBAB dans l'hydrate

Donc $x_h = \dfrac{\omega_i - \omega_{srl}}{\omega_N - \omega_{srl}}$ pour un type d'hydrate formé.

Ce type de détermination de la fraction massique en hydrate n'est possible que lorsque la solution liquide de TBAB initiale est assez éloignée du point de congruence (en dessous d'environ 35% de TBAB). En effet, pour des solutions dont la concentration en TBAB est proche de 41%, la fraction massique en TBAB dans la solution résiduelle et dans la phase solide est équivalente.

Annexe 15. Extraits du code de calcul Matlab

Annexe 15-1 :

Afin de pouvoir changer de configuration géométrique (intervertir les entrées/sorties des boucles), nous avons défini dans le modèle 9 hauteurs nommées h, hi, ho1, ho2, ho3, higen, hogen, hid et hod donc les rôles sont définis dans le tableau suivant :

Ligne 9 : % géométrie -- Toutes les hauteurs sont données en m
h0=1e-6; h1=0.133; h2=0.337; h3=0.587; h4=1.177; h5=1.427; h6=2.017;
nomcas='hydrate de TBAB';
h=h6; % hauteur de remplissage de la cuve (m)
hi=h3 ; % hauteur de retour du fluide (coté utilisateur) (m)
ho1=h0 ; % hauteur du depart du fluide (coté utilisateur) (m (la plus basse)
ho2=h5 ; % hauteur du depart du fluide (coté utilisateur) (m)
ho3=h5 ; % hauteur du depart du fluide (coté utilisateur) (m)
higen=h2; % hauteur de retour du fluide (coté générateur) (m)
hogen=h4; % hauteur du depart du fluide (coté générateur) (m)
hid=h6; % douchage retour
hod=h1; % douchage depart
S=0.95; % section de la cuve (m²)
imax=40; % nombre de pas d'espace

Dans ce tableau figurent donc les différentes hauteurs de piquages (h0 à h6), les hauteurs de piquage affectées aux différentes boucles (h, hi, ho1, ho2, ho3, higen, hogen, hid et hod), la section S de la cuve, et le nombre de pas d'espace « imax », c'est-à-dire le nombre de tranches que nous souhaitons avoir pour discrétiser la cuve.

Annexe 15-2 :

Ligne 194 : % calcul de la vitesse moyenne (équation 1)
for i=2:iod, v(i)= -debutil1(j)/S; end
for i=iod+1:iigen, v(i)= (-debutil1(j)-debdouche(j))/S; end
for i=iigen+1:ii, v(i)= (-debutil1(j)-debdouche(j)+debgen(j))/S; end
for i=ii+1:iogen, v(i)=(-debdouche(j)+debutil2(j)+debgen(j))/S; end
for i=iogen+1:io2, v(i)=(-debdouche(j)+debutil2(j))/S; end
for i=io2+1:imax, v(i)= -debdouche(j)/S; end;

Dans le cas où une nouvelle configuration géométrique du modèle devra être modélisée, il faudra changer les affectations des hauteurs de piquage mais aussi recalculer les vitesses.

Annexe 15-3 :

Ligne 47 :	`hiso=1.84; % h isolation de la cuve (W/m²/K)`
	[...]
Ligne 63 :	`%conditions opératoires`
	`top=[16000,30000]; % instants des changements (s)`
	`% (exemple = 1h production puis 1h production+utilisation)`
	`debgen=[0.00278,0.00278]; % débit vol. du circuit générateur (m3/s)`
	`diagen=[1e-4,1e-4]; % diam.moyen des cristaux générés (m)`
	`pgenmax=[30000,30000]; % puissance frigorifique maximale du générateur (W)`
	`ab=300000 %en w.s(0.5) pour pgen=min(pgenmax,ab*t^(-0.5))`
	`debutil1=[0,0.000833]; % débit vol. du circuit utilisateur (m3/s) pompe centrifuge`
	`debutil2=[0, 0.000278]; % débit vol. du circuit utilisateur (m3/s) débit "prélévé" par la pompe à lobe à son niveau de piquage`
	`debutil3=[0,0]; % débit vol. du circuit utilisateur (m3/s) (plus le cas avec nouvelle config' géometrique)`
	`debutil=debutil1+debutil2+debutil3;`
	`putilmax=[0,20000]; % puissance frigo. utilisateur (W) (5.5kW/ventilo)`
	`phimin=[0.01,0.01]; % fraction min d'hydrate retour utilisateur`
	`tetaext=[20,20]; % température ext. à la cuve (°C)`
	`Text=tetaext-tetaref;`
	`debdouche=[0,0];`

La matrice «`top`» indique, dans cet exemple, que la modélisation concernera 2 phases de fonctionnement : la première entre 0 et 16000s, la deuxième entre 16000 et 30000s.

«`debutil3`» indique un troisième point d'injection dans le débit de la boucle de distribution. La configuration géométrique finale de l'installation ne possède plus cette particularité, nous l'avons toutefois conservée dans le modèle en nous contentant de lui attribuer une valeur nulle.

Annexe 15-4 :

Ligne 63 :	`%conditions opératoires`
	[...]
Ligne 68 :	`pgenmax=[30000,30000]; % puissance frigorifique maximale du générateur (W)`
Ligne 70 :	`ab=300000 %en w.s(0.5) pour pgen=min(pgenmax,ab*t^(-0.5))`
	[...]
Ligne 235 :	`% calcul de la puissance du générateur`
Ligne 237 :	`pgen(k)=min(pgenmax(j),ab*t(k)^(-0.5)); % nouvelle valeur de la puissance, suppose qu'il y ait generation en phase (top) 1`

Annexe 15-5 :

Ligne 49 : %conditions initiales
wTBABtot0=0.35 % fraction massique globale de TBAB (kg TBAB hydraté ou non/kg solution+hydrate)
N=26; % Nombre d'hydratation (seul les hydrates de Type A sont considérés pour l'instant)
M_TBAB=0.32238; %masses molaires
M_H20=0.018;
wtot0=1-wTBABtot0*(1+N*M_H20/M_TBAB) % fraction massique globale d'eau_libre (kg eau_libre/kg solution+hydrate) % teta0=12; % température initiale (°C) (par ex/ 0.1°C au dessous de Tsat(wtot) à la place il est préférable de prendre phi0)
phi0=0.001; % fraction d'hydrate initiale (calcul inversé)
w0=wtot0/(1-phi0); teta0=tetaref+alpha*w0^4+beta*w0^2

Annexe 15-6 :

Ligne 24 : % propriétés des matériaux
deltarho0=-39.35; % différence de masse volumique solution-hydrate (kg/m3)
psi=1.033; % deltarho=deltarho0*(1+psi*w)
% deltarho0=point de congruence

Annexe 15-7 :

Ligne 29 : % courbe du liquidus : Tsat=teta_sat-teta_ref=alpha*w^4+beta*w² avec alpha<0 et beta<0
% et w=kg_eau_libre/kg solution
tetaref=12.4; % tempér. de référence (°C) (thèse MD + regression poly...)
alpha=-27.102;
beta=-3.908; w0=sqrt((-beta-sqrt(beta*beta+4*alpha*T0))/(2*alpha))% c'est la racinne de Tsat=alpha*w^4+beta*w^2 avec alpha et beta <0 %w0 est donc la fraction massique en eau libre dans la solution résiduelle (T0 est légèrement en dessous de la courbe de saturation)
[…]
Ligne 125 : w0=sqrt((-beta-sqrt(beta*beta+4*alpha*T0))/(2*alpha) % c'est la racinne de Tsat=alpha*w^4+beta*w^2 avec alpha et beta <0
%w0 est donc la fraction massique en eau libre dans la solution résiduelle (T0 est légèrement en dessous de la courbe de saturation)

Annexe 15-8 :

Ligne 40 : % conductivité thermique équivalente (W/m/K)
% de la forme lambda=lambda0+lambda1*phi
lambda0=0.35; % conductivite de la solution A IDENTIFIER
lambda1=0.07; % condcutivité hydrate - condutivité de la solution

Annexe 15-9 :

Ligne 44 : `difs=1e-7*ones(1,imax); % diffusivité équivalente de l'eau libre (m²/s)`
`difg=1e-7*ones(1,imax); % diffusivité équivalente des cristaux d'hydrate (m²/s)`

Annexe 15-10 :

Ligne 34	`% viscosité de la solution (différente de celle du coulis) (Pa.s)`
	`% de la forme mu=mu0*(1+gamma*w+delta*w*w) avec T=theta-thetaref`
	`% sur la courbe du liquidus`
	`mu0=0.01286; % viscosite de la solution à tetaref`
	`gamma=-2.02177; % coeff. de la courbe de mu`
	`delta=1.53165; % idem`
	`[…]`
Ligne 221	`% calcul de la viscosité`
	`mu=mu0*(1+gamma*w+delta*w.*w);`

Annexe 15-11 :

Ligne 46 : `rhoL=214e3*1080; % chaleur latente de fusion majorée /m3 d'hydrate (J/m3) Obata pour L / Darbouret pour rho`

Annexe 15-12

Les mailles correspondant aux retours des boucles seront indicées par « i » (inlet) tandis que les mailles correspondant aux départs le seront par « o » (outlet) comme on peut le voir dans le tableau ci-dessous :

Ligne 87 : `ii=ceil(imax*hi/h); % index de la cellule entrée (retour) côté utilisateur`
`io1=ceil(imax*ho1/h); % index de la cellule sortie 1 (départ)côté utilisateur`
`io2=ceil(imax*ho2/h); % index de la cellule sortie 2 (départ)côté utilisateur`
`io3=ceil(imax*ho3/h); % index de la cellule sortie 3 (départ)côté utilisateur`
`iigen=ceil(imax*higen/h); % index de la cellule entrée (retour) côté générateur`
`iogen=ceil(imax*hogen/h); % index de la cellule sortie (départ) côté générateur`
`iid=ceil(imax*hid/h); % index de la cellule entrée (retour) douchage`
`iod=ceil(imax*hod/h); % index de la cellule sortie (départ) douchage`
`dz=h/imax; % pas d'espace (m)`

Annexe 15-13 :

Ligne 113 : dt=1*dz/vmax*(1-phimax); % Nc<1 pour la vitesse maximale dans la cuve
% Nc est le nombre de courant Nc=V*deltat/deltaz il doit etre iférieur à 1
% pour le le calcul n'aille pas plus vite que l'information physique

On voit dans ce tableau que pour que le nombre de courant Nc soit inférieur à 1, il a été choisi de majorer dt en le divisant par « 1-phimax ».

Annexe 15-14 :

Le code défini donc le nombre de phases de fonctionnements. Celles-ci seront indexées par « j ». Enfin, le temps sera indexé par « k ». L'index du dernier pas de temps sera évalué comme dans le tableau suivant :

Ligne 64 : top=[10800,18000]; % instants des changements (s)
[…]
Ligne 117 : jmax=length(top); % nombre de phases de fonctionnement
kmax=ceil(top(jmax)/dt); % index du dernier pas de temps

Annexe 16. Détermination de la viscosité en fonction de la fraction en « eau libre »

ω TBAB	T_{sat} (°C)	ω eau libre	η saturation (mPa.s)	η (Pa.s)
0,1	1,38	0,75	5,23	0,00523
0,11	2,61	0,73	4,67	0,00467
0,12	3,73	0,71	4,42	0,00442
0,13	4,75	0,68	4,31	0,00431
0,14	5,67	0,66	4,28	0,00428
0,15	6,51	0,63	4,31	0,00431
0,16	7,26	0,61	4,37	0,00437
0,17	7,93	0,58	4,46	0,00446
0,18	8,54	0,56	4,59	0,00459
0,19	9,08	0,53	4,73	0,00473
0,2	9,56	0,51	4,90	0,00490
0,21	9,98	0,49	5,09	0,00509
0,22	10,35	0,46	5,30	0,00530
0,23	10,68	0,44	5,53	0,00553
0,24	10,96	0,41	5,78	0,00578
0,25	11,21	0,39	6,05	0,00605
0,26	11,42	0,36	6,34	0,00634
0,27	11,60	0,34	6,64	0,00664
0,28	11,75	0,31	6,97	0,00697
0,29	11,88	0,29	7,31	0,00731
0,3	11,99	0,26	7,67	0,00767
0,31	12,08	0,24	8,05	0,00805
0,32	12,16	0,22	8,45	0,00845
0,33	12,22	0,19	8,87	0,00887
0,34	12,27	0,17	9,30	0,00930
0,35	12,31	0,14	9,76	0,00976
0,36	12,34	0,12	10,23	0,01023
0,37	12,36	0,09	10,72	0,01072
0,38	12,38	0,07	11,23	0,01123
0,39	12,39	0,04	11,75	0,01175
0,4	12,40	0,02	12,30	0,01230
0,41	12,40	0,00	12,86	0,01286

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2011 EMSE 0616

Jérôme DOUZET

DESIGN, ASSEMBLY, EXPERIMENTS AND MODELING OF A REAL SIZE TEST BENCH OF AIR CONDITIONING USING TBAB HYDRATE SLURRIES AS SECONDARY TWO-PHASE REFRIGERANT

Speciality: Process Engineering

Keywords: Air Conditioning, Hydrate slurries, Phase change material, TBAB, Cold storage, Test bench, Modelling, Settling

Abstract:

For some years, new industrial processes have been developed and marketed in the refrigeration and air conditioning fields. Among systems which begin to have good business opportunities some are using two-phase secondary refrigerants solid / liquid. This kind of technology offers the advantages of reducing the use of classical refrigerants which are regulated and can smooth the production of cold over 24 hours with its ability to store the slurry. At the European level, thanks to the efforts of several manufacturers, the refrigeration field is developing fast with respect to the use of ice slurries. Moreover the industrial or district air conditioning field is a major energetic issue in terms of the immediate energy it requires as well as in terms of "peaks" generated during certain periods of the day.
In this field, especially in Japan, the use of “PCM” (Phase Change Material) is additionally developing. In this technological segment, the PCM used are hydrate slurries. This solution has the advantage of crystallizing at positive temperatures which is more suited for the air conditioning than ice slurries.
This research work deals with the adaption of a refrigeration technology available on the European market to the field of air conditioning. The fluid used is an aqueous solution of TBAB (Tetra-Butylammonium Bromide) with a crystallization temperature at atmospheric pressure which can be adjusted to a temperature between 6 and 12°C. The experimental device designed and installed is a real size prototype able to cool 4 rooms. Both the industrial demonstrator as well as instrumented test bench allowed us to carry out practice sessions which demonstrated the feasibility of the process. It also allowed us to design improvements and new developments. In parallel to the construction and the experiments, additional measurements concerning some thermo-physical characteristics of TBAB hydrate slurries were conducted in specialised laboratory. Finally, a modelling tool was also developed in order to relate our experiments with theoretical thermo-physical phenomena. This numerical model is intended to be a predicative tool for the design of new installations and for the development of the prototype.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

NNT : 2011 EMSE 0616

Jérôme DOUZET

CONCEPTION, CONSTRUCTION, EXPERIMENTATION ET MODELISATION D'UN BANC D'ESSAIS GRANDEUR NATURE DE CLIMATISATION UTILISANT UN FLUIDE FRIGOPORTEUR DIPHASIQUE A BASE D'HYDRATES DE TBAB

Spécialité : Génie des Procédés

Mots clefs : Climatisation, Sorbet ou coulis d'hydrates, Matériaux à changement de phase, TBAB, Stockage du froid, Banc d'essais, Modélisation, Décantation

Résumé :

Depuis plusieurs années de nouveaux procédés industriels destinés à la réfrigération et à la climatisation sont étudiés et mis sur le marché. Parmi ceux qui commencent à connaître des débouchés commerciaux on compte les systèmes utilisant des fluides frigoporteurs diphasiques solide/liquide. Ces dispositifs offrent en effet les avantages de réduire l'utilisation des fluides frigorigènes de plus en plus réglementée et de pouvoir lisser la production de froid sur 24 heures grâce à la possibilité de stocker ces fluides diphasiques. Le domaine de la réfrigération connaît au niveau européen, grâce à plusieurs industriels, un premier essor de l'utilisation de « coulis » ou « sorbet » de glace. La climatisation industrielle ou collective représente également un enjeu énergétique majeur tant du point de vue de la consommation énergétique instantanée qu'elle nécessite que du point de vue des "pics" qu'elle génère à certaine périodes de la journée.
Dans ce domaine et sur le continent asiatique (particulièrement au Japon), l'utilisation de sorbets est également en phase d'expansion. Dans ce cas, les sorbets utilisés sont des « coulis d'hydrates » qui présentent l'intérêt de cristalliser à des températures positives plus adaptées à la climatisation que celles des « coulis de glace ».
Ces travaux de thèse ont donc consisté à adapter une technologie de réfrigération disponible sur le marché européen au domaine de la climatisation. Le fluide utilisé est une solution de TBAB (Bromure de Tetra-ButylAmmonium) qui est une solution aqueuse dont la température de cristallisation à pression atmosphérique peut être ajustée entre environ 6 et 12°C. Le dispositif expérimental conçu et construit est donc un prototype industriel de taille réelle capable de climatiser 4 pièces. A la fois démonstrateur industriel et banc d'essais instrumenté, il est destiné à mener à bien des séances d'essais afin de démontrer la faisabilité du procédé, de diagnostiquer des améliorations et de prévoir de nouvelles évolutions. Parallèlement aux travaux de construction et aux séances d'essais, des mesures complémentaires concernant certaines caractéristiques thermo-physiques des sorbets d'hydrates de TBAB ont été menées en laboratoire. Enfin, un outil de modélisation a également été développé afin de rattacher les expériences à des phénomènes thermo-physiques théoriques. Cette modélisation a pour but d'être un outil prédicatif à la conception de nouvelles installations et au développement du prototype.